Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени М. И. КАЛИНИНА

А. Г. МОРАЧЕВСКИЙ

ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКИХ СПЛАВОВ

Учебное пособие

Ленинград
1981

УДК 536.7

В учебном пособии изложены общие вопросы термодинамики жидких сплавов: парциальные и интегральные функции, идеальные, регулярные, атермальные растворы, методы интегрирования уравнения Гиббса — Дюгема применительно к двухкомпонентным и трехкомпонентным системам. Рассмотрены методы экспериментального исследования термодинамических свойств жидких сплавов, обсуждается связь термодинамических характеристик со строением сплавов.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности «Физико-химические исследования металлургических процессов».

Андрей Георгиевич Морачевский

Термодинамика жидких сплавов

Учебное пособие

Редактор *С. А. Мартынова*

Корректор *И. В. Тарасова*

Сдано в набор 25.03.81. Подписано к печати 19.06.81. М-28546.
Формат бумаги $60\times90^{1}/_{16}$. Бумага тип. № 3. Гарнитура литературная.
Печать высокая. Усл. печ. л. 4,5. Уч.-изд. л. 4,5. Тираж 1000. Заказ 310.
Цена 20 коп. Темплан 1981 г., поз. 510.
Издание ЛПИ им. М. И. Калинина. 195251, Ленинград, Политехническая, 29.

Лаборатория полиграфических машин ЛПИ им. М. И. Калинина.
195251, Ленинград, Политехническая ул., 29.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди различных физико-химических свойств металлических систем особенно большое значение имеют термодинамические свойства, отражающие общие для всех химических систем строгие законы термодинамики и непосредственно связанные со структурой сплавов и силами межчастичного взаимодействия.

Термодинамические характеристики двойных и многокомпонентных металлических систем нужны для определения условий равновесия между сплавами и газовой или солевой фазами, шлаком, что особенно важно для процессов, используемых в металлургии или при термической обработке. Термодинамические данные о сосуществующих фазах в металлических системах позволяют расчетным путем строить их диаграммы состояния, анализировать полученные экспериментально диаграммы. Сочетание результатов термодинамического исследования с данными рентгеноструктурного анализа, результатами изучения других свойств сплавов (плотность, электропроводность и т. п.) позволяет существенно углубить наши представления о строении металлических фаз.

Данное учебное пособие представляет собой часть курса «Термодинамика сплавов». В целом курс опирается прежде всего на сведения в области химической термодинамики, полученные студентами при изучении физической химии. Эти сведения углубляются и конкретизируются применительно к особенностям металлических систем в жидком и твердом состояниях. В курсе специальное внимание уделяется математическим приемам, используемым при тех или иных термодинамических расчетах.

Курс термодинамики сплавов использует также сведения, полученные студентами при изучении молекулярной физики, кристаллохимии, металловедения, отдельных разделов теоретической электрохимии.

Учебное пособие охватывает часть курса, относящуюся к жидким сплавам, и состоит из четырех глав.

В первой главе дано представление об основных термодинамических характеристиках процесса образования сплава

из чистых компонентов, рассмотрен общий для термодинамики фаз переменного состава аппарат, основанный на понятиях о парциальных и интегральных мольных величинах, рассмотрены соотношения между этими величинами. Дано представление об избыточных термодинамических функциях. Подробно обсуждены термодинамические расчеты, связанные с интегрированием уравнения Гиббса — Дюгема применительно к двухкомпонентным системам.

В настоящее время не представляется возможным рассчитать изменение термодинамических функций в процессе сплавообразования исходя из свойств чистых компонентов. Экспериментальное исследование является основным источником информации о термодинамических свойствах металлических растворов. Поэтому во второй главе рассмотрены основные экспериментальные методы изучения термодинамических свойств сплавов — метод измерения электродвижущих сил концентрационных цепей, различные методы измерения давления насыщенного пара, даны краткие сведения о калориметрических методах.

Третья глава посвящена связи между строением, структурой жидкого сплава и его термодинамическими характеристиками. Дана классификация жидких сплавов на основании сведений об их структуре и термодинамических свойствах. Хотя применение модели регулярного раствора допустимо лишь к очень ограниченному кругу жидких металлических систем, мы рассмотрели квазихимическую модель в приближении регулярного раствора, так как такой подход позволяет наиболее наглядно проиллюстрировать связь между энергией межатомных взаимодействий и характером отклонений от идеального поведения. Кратко рассмотрена модель ассоциированного раствора.

В четвертой главе обсуждаются трехкомпонентные системы: интегрирование уравнения Гиббса — Дюгема применительно к трехкомпонентным системам, методы приближенных расчетов термодинамических свойств трехкомпонентных систем на основании данных о граничных двойных системах, параметры взаимодействия между компонентами.

Глава 1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СПЛАВА ИЗ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ

§ 1. Парциальные и интегральные величины

Образование сплава из чистых компонентов сопровождается изменением термодинамических функций, описывающих данную систему. Наибольший интерес представляют изменения энергии Гиббса G*, энтальпии H, энтропии S и объема V. Рассмотрим прежде всего некоторые свойства, присущие этим функциям, понимая под Φ любую из указанных выше термодинамических характеристик. В общем случае для интересующей нас системы $\Phi = f(p, T, n_1, n_2, n_3 \ldots)$. Здесь p — давление; T — температура; n_1, n_2, n_3 — массы компонентов сплава, выраженные числом молей.

Полный дифференциал рассматриваемой функции

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_{T,\, n_1,\, n_2,\, n_3 \ldots} dp + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{p,\, n_1,\, n_2,\, n_3 \ldots} dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_1}\right)_{p,\, T,\, n_2,\, n_3 \ldots} dn_1 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_2}\right)_{p,\, T,\, n_1,\, n_3 \ldots} dn_2 + \ldots \quad (1)$$

Обозначив

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i}\right)_{p,\, T,\, n_1,\, n_2 \ldots} = \bar{\Phi}_i$$

при постоянных p и T, уравнение (1) можно записать более кратко: $d\Phi = \sum_i \bar{\Phi}_i dn_i$.

Функция $\Phi = f(n_1;\, n_2,\, n_3)$ при постоянных p и T обладает следующей важной особенностью: если массы всех компонен-

* Термин энергия Гиббса и символ G для обозначения функции $H - TS$ соответствуют рекомендациям Международного союза по чистой и прикладной химии. В литературе можно встретить и другие названия для этой функции: «свободная энергия при постоянном давлении», «свободная энтальпия», «изобарно-изотермический потенциал», «изобарный потенциал».

тов возрастают в одно и то же число раз, то и величина соответствующего термодинамического свойства (в нашем случае G, H, S или V) возрастает в то же число раз. Увеличение массы всех компонентов фазы (при постоянных p и T) в определенное число раз идентично увеличению массы всей фазы в то же число раз без изменения ее состава. Пропорциональность массе для внутренней энергии U, энтропии, объема вытекает из существа этих функций. Поскольку $H = U + pV$ и $G = U + pV - TS$, то величины энтальпии и энергии Гиббса так же оказываются пропорциональными массе фазы.

Математически это свойство рассматриваемой функции можно записать так: $f(kn_1, kn_2, kn_3 \ldots) = kf(n_1, n_2, n_3)$, где k — некоторый множитель. Функции нескольких переменных, подчиняющиеся уравнению такого вида, называются однородными. Показатель степени множителя k в правой части уравнения — показатель однородности. В данном случае он равен единице и функция представляет собой однородную функцию первой степени.

Таким образом, при постоянных p и T энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, объем являются однородными функциями масс компонентов первой степени. Свойства фазы, численно пропорциональные ее массе, носят название экстенсивных свойств.

Согласно теореме Эйлера для однородной функции первой степени

$$x\frac{\partial f}{\partial x} + y\frac{\partial f}{\partial y} + z\frac{\partial f}{\partial z} + \ldots = f(x, y, z \ldots). \quad (2)$$

Применительно к функции $\Phi = f(n_1, n_2, n_3 \ldots)$ по аналогии с (2) можно записать

$$n_1\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2, n_3, \ldots} + n_2\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_2}\right)_{p, T, n_1, n_3, \ldots} + n_3\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_3}\right)_{p, T, n_1, n_2, \ldots} + \ldots = \Phi.$$

С учетом введенного обозначения получаем

$$\Phi = n_1\overline{\Phi}_1 + n_2\overline{\Phi}_2 + n_3\overline{\Phi}_3 + \ldots = \sum n_i\overline{\Phi}_i. \quad (3)$$

Подобного вида уравнения справедливы для всех экстенсивных функций:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_1, n_2 \ldots} = \overline{G}_i; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_1, n_2, \ldots} = \overline{H}_i;$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_1, n_2, \ldots} = \overline{S}_i; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_1, n_2, \ldots} = \overline{V}_i$$

и соответственно

$$\left.\begin{aligned} G &= n_1\overline{G}_1 + n_2\overline{G}_2 + n_3\overline{G}_3 + \ldots = \sum_i n_i\overline{G}_i;\\ H &= n_1\overline{H}_1 + n_2\overline{H}_2 + n_3\overline{H}_3 + \ldots = \sum_i n_i\overline{H}_i;\\ S &= n_1\overline{S}_1 + n_2\overline{S}_2 + n_3\overline{S}_3 + \ldots = \sum_i n_i\overline{S}_i;\\ V &= n_1\overline{V}_1 + n_2\overline{V}_2 + n_3\overline{V}_3 + \ldots = \sum_i n_i\overline{V}_i; \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Величины $\overline{G}_i$, $\overline{H}_i$, $\overline{S}_i$, $\overline{V}_i$ являются парциальными. Парциальными величинами называются частные производные от экстенсивного свойства фазы по массе компонента при постоянных давлении, температуре и массах остальных компонентов. Поскольку массы обычно выражаются в молях, то и величины $\overline{G}_i$, $\overline{H}_i$, $\overline{S}_i$, $\overline{V}_i$ будут соответственно парциальными мольными величинами. Парциальная мольная энергия Гиббса одновременно носит название химического потенциала ($\overline{G}_i = \mu_i$).

Все парциальные мольные величины соответствуют постоянству p и T. Это всегда следует иметь в виду. Величины $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{VS}$, $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{pS}$ и т. д., равные химическим потенциалам, не являются парциальными величинами.

Дифференцируя уравнение (4) и пользуясь термином «химический потенциал» для обозначения $\overline{G}_i$, получаем

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (5)$$

В то же время полный дифференциал энергии Гиббса при естественных для этой функции переменных (т. е. давлении и температуре) равен

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (6)$$

Левые части уравнений (5) и (6) идентичны. Таким образом, правые части этих уравнений равны между собой и мы получаем

$$\sum_i n_i d\mu_i - Vdp + SdT = 0. \quad (7)$$

Уравнение (7), связывающее изменение интенсивных параметров системы, носит название фундаментального уравнения Гиббса. В него могут входить дополнительные члены, отражающие наличие в системе других интенсивных параметров (напряженность электрического поля и т. п.).

При p и T const получаем $\sum_i n_i d\mu_i = 0$.

В общем случае

$$\sum_i n_i d\overline{\Phi}_i = 0. \qquad (8)$$

Уравнение (8) справедливо для любой из парциальных величин и носит название «основного уравнения для парциальных величин». В литературе уравнения такого типа часто называют уравнениями Гиббса — Дюгема.

Следует отметить, что понятие о парциальных мольных величинах в равной мере относится как к гомогенным, так и к гетерогенным системам. При этом химические потенциалы i-го компонента равны в сосуществующих фазах, а парциальные мольные энтропия и энтальпия скачкообразно изменяются при переходе границы раздела фаз.

В рассматриваемых нами системах основной способ выражения состава — отношение массы компонента к сумме масс всех компонентов. Если массы выражены в молях или в грамм-атомах, то мы получаем мольную или атомную долю:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}; \quad \sum_i x_i = 1.$$

Уравнения (3) и (8) тогда примут вид *

$$\Phi = \sum_i x_i \overline{\Phi}_i;$$

$$\sum x_i d\overline{\Phi}_i = 0. \qquad (9)$$

Для интересующих нас парциальных величин получаем

$$\sum_i x_i d\overline{G}_i = 0; \quad \sum_i x_i d\overline{S}_i = 0; \quad \sum_i x_i d\overline{H}_i = 0; \quad \sum_i x_i d\overline{V}_i = 0.$$

Уравнения такого типа относятся к числу основных уравнений в теории фаз переменного состава.

Парциальные мольные величины как функции состава фазы можно найти, если известна зависимость общей величины соответствующей термодинамической характеристики от состава. Для простоты рассмотрим двойную систему. Задача состоит в том, чтобы вычислить, например, $\overline{\Phi}_1$ или $\overline{\Phi}_2$, если известна зависимость Φ от состава. Предположим, что графически эта зависимость выражается кривой, показанной

* Поскольку в дальнейшем мы будем относить термодинамические характеристики всегда только к грамм-атому или молю, мы не вводим дополнительных индексов, переходя от уравнения (3) к уравнению (9), хотя в первом случае Φ относится к системе в целом, а во втором — к грамм-атому или молю.

на рис. 1. На основании уравнения (9) для двойной системы можно записать

$$\Phi = x_1\overline{\Phi}_1 + x_2\overline{\Phi}_2 \qquad (10)$$

или

$$\Phi = (1 - x_2)\overline{\Phi}_1 + x_2\overline{\Phi}_2,$$

так как $x_1 + x_2 = 1$. Величина Φ, как уже отмечалось, в данном случае относится к одному молю или грамм-атому фазы переменного состава.

Как видно,

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2}\right)_{p\,T} = \overline{\Phi}_2 - \overline{\Phi}_1 + (1 - x_2)\left(\frac{\partial \overline{\Phi}_1}{\partial x_2}\right)_{p\,T} + x_2\left(\frac{\partial \overline{\Phi}_2}{\partial x_2}\right)_{p\,T}. \qquad (11)$$

Для двухкомпонентной системы можно записать

$$\overline{\Phi}_1 = f(x_2);$$

$$\overline{\Phi}_2 = f(x_2),$$

тогда

$$d\overline{\Phi}_1 = \left(\frac{\partial \overline{\Phi}_1}{\partial x_2}\right)_{p\,T} dx_2;$$

$$d\overline{\Phi}_2 = \left(\frac{\partial \overline{\Phi}_2}{\partial x_2}\right)_{p\,T} dx_2.$$

Рис. 1. Нахождение парциальных величин на интегральной кривой

С учетом этих выражений и в соответствии с уравнением (9) сумма двух последних слагаемых в правой части уравнения (11) равна нулю. Таким образом, принимая во внимание (10), мы получаем два уравнения, позволяющие выразить $\overline{\Phi}_1$ и $\overline{\Phi}_2$ через значения Φ и $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2}\right)_{p\,T}$:

$$\overline{\Phi}_1 = \Phi - x_2\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2}\right)_{p\,T}; \qquad (12)$$

$$\overline{\Phi}_2 = \Phi + (1 - x_2)\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2}\right)_{p\,T}. \qquad (13)$$

Соотношения (12) и (13) лежат в основе простого графического метода определения $\overline{\Phi}_1$ и $\overline{\Phi}_2$. Из рис. 1 видно, что $\partial\Phi/\partial x_2 = \operatorname{tg}\alpha$, а $OB = \Phi$. Соотношения $\overline{\Phi}_1 = OB - BC$ и $\overline{\Phi}_2 = OB + BA$ совпадают с уравнениями (12) и (13). Касательная к кривой $\Phi = f(x_2)$ в данной точке отсекает на осях ординат отрезки, отвечающие величинам $\overline{\Phi}_1$ и $\overline{\Phi}_2$ для заданного

на рис. 1 состава. Величины Φ_1^0 и Φ_2^0 — мольные значения Φ для чистых компонентов *1* и *2* при постоянных p и T.

Уравнению (12) можно придать вид, сходный с уравнением (13):

$$\overline{\Phi}_1 = \Phi + (1 - x_1)\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_1}\right)_{pT}.$$

§ 2. Относительные термодинамические функции

При термодинамическом описании систем, особенно когда речь идет об энергетических характеристиках (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия), обычно приходится иметь дело не с полным значением соответствующего экстенсивного свойства, а с его изменением при образовании фазы соответствующего состава из чистых компонентов. В связи с этим вводится понятие об относительных термодинамических функциях.

Разность между парциальной мольной величиной компонента в растворе $\overline{\Phi}_i$ и мольной величиной для чистого компонента Φ_i^0 называется относительной парциальной мольной величиной: $\Delta\overline{\Phi}_i = \overline{\Phi}_i - \Phi_i^0$.

Для чистого компонента в качестве стандартного состояния выбирается термодинамически наиболее устойчивое состояние при данной температуре. В отдельных случаях за стандартное состояние принимаются переохлажденные жидкости.

Наряду с относительными парциальными мольными величинами каждого из компонентов следует ввести понятие об относительных интегральных мольных величинах для системы в целом: $\Delta\Phi = \Phi - \Sigma x_i\Phi_i^0 = \Sigma x_i\Delta\overline{\Phi}_i$. Величина относительного интегрального мольного свойства для двухкомпонентной системы определяется следующим образом: $\Delta\Phi = \Phi - (x_1\Phi_1^0 + x_2\Phi_2^0) = x_1\Delta\overline{\Phi}_1 + x_2\Delta\overline{\Phi}_2$.

Графическое выражение зависимости относительных интегральных величин от состава всегда будет иметь иной вид, чем это было представлено на рис. 1 для полных величин. Парциальные мольные функции смешения (относительные парциальные мольные величины) в двойной системе для компонента *1* равны нулю при $x_1 = 1$, а для компонента *2* — при $x_2 = 1$. Соответственно величины $\Delta\Phi$ (ΔG, ΔH, ΔS или ΔV) равны нулю как при $x_1 = 1$ ($x_2 = 0$), так и при $x_2 = 1$ ($x_1 = 0$).

Для связи между относительными парциальными и интегральными величинами справедливы соотношения того же вида, как и для полных величин:

$$\Delta\overline{\Phi}_1 = \Delta\Phi + (1 - x_1) \times \left(\frac{\partial \Delta\Phi}{\partial x_1}\right)_{pT}; \qquad (14)$$

$$\Delta\overline{\Phi}_2 = \Delta\Phi + (1 - x_2) \times \left(\frac{\partial \Delta\Phi}{\partial x_2}\right)_{pT}. \qquad (15)$$

Типичная кривая, иллюстрирующая расчеты по уравнениям такого вида, как (14) и (15), приведена на рис. 2.

Рис. 2. Графическое изображение связи между относительными парциальными и интегральной величинами

§ 3. Идеальный раствор. Избыточные термодинамические функции

При анализе термодинамических свойств металлических систем, как и любых других фаз переменного состава, большое значение имеет понятие об идеальном (совершенном) растворе. Под идеальным обычно понимается раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется закон Рауля:

$$p_i = p_i^0 x_i, \qquad (16)$$

где p_i — давление насыщенного пара компонента i над раствором; p_i^0 — давление насыщенного пара компонента i над чистым компонентом при той же температуре.

Уравнение (16) может быть получено в том случае, если для химических потенциалов компонента в жидкой $\mu_{iж}$ и паровой $\mu_{iп}$ фазах справедливы следующие выражения:

$$\mu_{iж} = \mu^0_{iж} + RT\ln x_i;$$

$$\mu_{iп} = \mu^0_{iп} + RT\ln p_i.$$

Условием равновесия между жидкостью и паром является равенство химических потенциалов для каждого из компонентов в сосуществующих фазах: $\mu_{iж} = \mu_{iп}$.

Поскольку для чистого компонента $x_i = 1$, а давление насыщенного пара равно p_i^0, можно записать $\mu^0_{iж} = \mu^0_{iп} + RT\ln p_i^0$. Отсюда получаем $\mu^0_{iж} - \mu^0_{iп} = RT\ln p_i^0$. Это приводит к искомому результату $RT\ln p_i = RT\ln p_i^0 + RT\ln x_i$, что и является законом Рауля в форме уравнения (16).

Относительная парциальная мольная энергия Гиббса для компонента в идеальном растворе оказывается равной

$$\Delta\overline{G}_i^{\text{ид}} = \overline{G}_i - G_i^0 = \mu_i - \mu_i^0 = RT\ln x_i. \qquad (17)$$

Изменение энергии Гиббса, которым сопровождается образование двухкомпонентного идеального раствора, равно

$$\Delta G^{\text{ид}} = x_1RT\ln x_1 + x_2RT\ln x_2 = RT(x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2). \qquad (18)$$

Из представлений о характеристических функциях следует

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

или

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S.$$

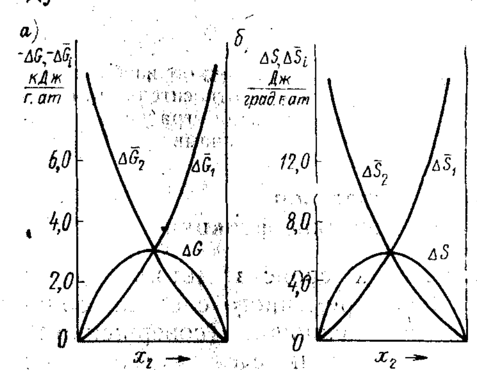


Рис. 3. Кривые для парциальных и интегральных мольных энергии Гиббса (*а*) и энтропии (*б*) при образовании идеальной двухкомпонентной системы

Тогда на основании уравнения (18) для изменения энтропии при образовании двухкомпонентной системы в изобарических условиях получаем

$$\Delta S^{\text{ид}} = -R(x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2). \qquad (19)$$

В свою очередь для парциальной мольной энтропии смешения справедливо соотношение

$$\left(\frac{\partial \Delta\overline{G}_i}{\partial T}\right)_P = -\Delta\overline{S}_i \qquad (20)$$

и тогда из уравнения (17) вытекает $\Delta\overline{S}_i^{\text{ид}} = -R\ln x_i$.

Величины парциальных и интегральных энергии Гиббса, энтальпии и энтропии смешения связаны между собой соотношениями $\Delta\overline{G}_i = \Delta\overline{H}_i - T\Delta\overline{S}_i$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Из уравнений (17), (18), (19) и (20) видно, что при образовании идеального раствора $\Delta\overline{H}_i^{\text{ид}} = 0$; $\Delta H^{\text{ид}} = 0$.

На рис. 3 представлены кривые, характеризующие образование идеального двухкомпонентного раствора.

Известно, что $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ и соответственно $\left(\frac{\partial \Delta\overline{G}_i}{\partial p}\right)_T = \Delta\overline{V}_i$. Для идеального раствора $\Delta\overline{G}_i^{\text{ид}} = RT\ln x_i$ и отсюда

$$RT\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial p}\right)_T = \Delta\overline{V}_i^{\text{ид}} = 0,$$

так как x_i не зависит от давления. Следовательно, образование идеального раствора не сопровождается изменением объема: $\Delta\overline{V}_i^{\text{ид}} = 0$, $\Delta V^{\text{ид}} = 0$.

В связи с тем, что реальные системы существенно отклоняются в своем поведении от идеальных, для характеристики этих отклонений целесообразно ввести понятие об избыточных термодинамических функциях смешения. Так, для энергии Гиббса можно записать $\Delta G = \Delta G^{\text{ид}} + \Delta G^{\text{изб}}$; $\Delta G^{\text{изб}} = \Delta G - \Delta G^{\text{ид}} = \Delta G - RT\Sigma x_i\ln x_i$.

Для двухкомпонентной системы

$$\Delta G^{\text{изб}} = \Delta G - RT(x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2);$$

$$\Delta\overline{G}_1^{\text{изб}} = \Delta\overline{G}_1 - RT\ln x_1;$$

$$\Delta\overline{G}_2^{\text{изб}} = \Delta\overline{G}_2 - RT\ln x_2;$$

$$\Delta G^{\text{изб}} = x_1\Delta\overline{G}_1^{\text{изб}} + x_2\Delta\overline{G}_2^{\text{изб}}.$$

На рис. 4 приведены кривые ΔG, $\Delta G^{\text{ид}}$ и $\Delta G^{\text{изб}}$ для двух случаев, когда $\Delta G^{\text{изб}} > 0$ и $\Delta G^{\text{изб}} < 0$.

Для энтропии

$$\Delta S = \Delta S^{\text{ид}} + \Delta S^{\text{изб}};$$

$$\Delta S^{\text{изб}} = \Delta S - \Delta S^{\text{ид}} = \Delta S + R\Sigma x_i\ln x_i;$$

$$\Delta\overline{S}_1^{\text{изб}} = \Delta\overline{S}_1 + R\ln x_1;$$

$$\Delta\overline{S}_2^{\text{изб}} = \Delta\overline{S}_2 + R\ln x_2;$$

$$\Delta S^{\text{изб}} = x_1\Delta\overline{S}_1^{\text{изб}} + x_2\Delta\overline{S}_2^{\text{изб}}.$$

Рис. 4. Концентрационная зависимость полной и избыточной интегральной мольной энергии Гиббса ($\Delta\Phi = \Delta G$, $\Delta G^{\text{изб}}$, $\Delta G^{\text{ид}}$) при отрицательных (*а*) и положительных (*б*) отклонениях от идеального поведения

Поскольку $\Delta H^{\text{ид}} = 0$ и $\Delta V^{\text{ид}} = 0$, применение термина «избыточные функции» для энтальпии и объема не имеет смысла.

Для избыточных функций справедливы все общие соотношения между интегральными и парциальными величинами.

§ 4. Активность и коэффициент активности

Как уже отмечалось, для идеальных систем существует простая связь между величиной химического потенциала и содержанием компонента в растворе. Для описания реальных систем вводится понятие об активности и выражение для химического потенциала приобретает вид

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,n_1,\,n_2,\,\ldots} = \mu_i^0 + RT\ln a_i. \qquad (21)$$

В свою очередь $a_i = f(T, p, x_1, x_2 \ldots)$, т. е. активность компонента зависит от температуры, давления, состава. Для систем в изобарно-изотермических условиях активность зависит только от состава. Связь между активностью компонента и его содержанием в рассматриваемой фазе удобно представить в виде $a_i = \gamma_i x_i$, где γ_i — коэффициент активности, суммарно выражающий степень отклонения раствора от идеального поведения.

Из уравнения (21) следует, что $\mu_i = \mu_i^0$ при $a_i = 1$. Такое состояние называют стандартным и вопрос об изменении μ_i с составом сводится к определению вида функции $a_i = f(x_1, x_2 \ldots)$ через коэффициент активности $\gamma_i = f(x_1, x_2 \ldots)$. Выбор стандартного состояния — это выбор удобной начальной точки отсчета для последующего вычисления зависимости химического потенциала от состава раствора. Для металлических систем за стандартное состояние удобно принять чистый металл: $a_i = 1$ при $x_i = 1$. Соответственно $\gamma_i = 1$ при $x_i = 1$.

Свойства чистых компонентов, как это видно из уравнения (21), при таком выборе стандартного состояния определяются функцией $\mu_i^0 = f(T, p)$.

Изменение химического потенциала компонента при образовании сплава в изобарно-изотермических условиях оказывается равным

$$\mu_i - \mu_i^0 = \Delta\mu_i = \Delta\overline{G}_i = RT \ln a_i. \quad (22)$$

При указанном выше выборе стандартного состояния для двухкомпонентного раствора можно записать: при $x_1 = 1$ $a_1 = 1$ и $\gamma_1 = 1$; при $x_2 = 1$ $a_2 = 1$ и $\gamma_2 = 1$.

Если образуется идеальный раствор, т. е. выполняется закон Рауля, то при всех составах $a_1 = x_1$, $\gamma_1 = 1$ и $a_2 = x_2$, $\gamma_2 = 1$.

В общем случае в зависимости от характера взаимодействия между компонентами могут наблюдаться положительные ($a_1 > x_1$, $\gamma_1 > 1$), отрицательные ($a_1 < x_1$, $\gamma_1 < 1$) или знакопеременные (в зависимости от состава $\gamma_1 > 1$ или $\gamma_1 < 1$) отклонения от идеального поведения.

Большей частью из эксперимента определяется концентрационная зависимость активности и соответственно коэффициента активности только одного из компонентов системы. Для второго компонента эти величины могут быть получены с помощью уравнения Гиббса — Дюгема. Для коэффициентов активности двухкомпонентной системы уравнение (9) можно записать:

$$x_1 \, d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 = 0. \quad (23)$$

Отсюда

$$d\ln\gamma_2 = -\frac{x_1}{x_2}\, d\ln\gamma_1;$$

$$\ln\gamma_2 = -\int\limits_{\ln\gamma_1 \text{ при } x_2=1}^{\ln\gamma_1 \text{ при } x_2} \frac{x_1}{x_2}\, d\ln\gamma_1. \quad (24)$$

Это уравнение довольно часто используется для определения γ_2 при известной зависимости γ_1 от состава. Соответствующее графическое построение приводится на рис. 5. При $x_2 = 1$ ($x_1 = 0$) величина $\ln\gamma_1$ имеет конечное значение и является нижним пределом интегрирования. Заштрихованная площадь на рис. 5 соответствует подынтегральному выражению в уравнении (24). Для рассматриваемой системы достаточно точное определений этой площади не вызывает затруднений. Однако весьма часто форма графика оказывается менее удобной для определения подынтегрального выражения.

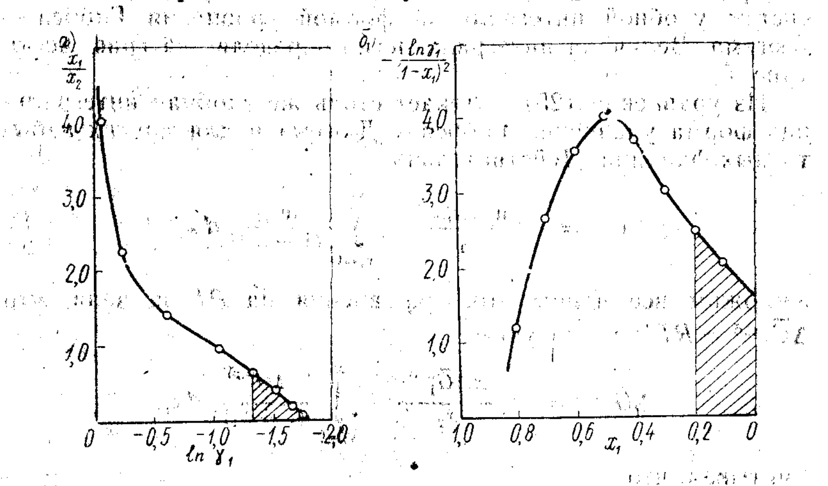


Рис. 5. Графическое интегрирование при расчетах с помощью уравнений (24) — (а) и (25) — (б)

Даркен предложил при интегрировании уравнения (23) пользоваться вспомогательной функцией

$$\alpha_1 = \frac{\ln\gamma_1}{(1-x_1)^2} = \frac{\ln\gamma_1}{x_2^2}.$$

Тогда $\ln\gamma_1 = \alpha_1 x_2^2$; $d\ln\gamma_1 = 2\alpha_1 x_2 dx_2 + x_2^2 d\alpha_1$.

Подставив это выражение в уравнение (24), получим

$$\ln\gamma_2 = -\int\limits_{x_2=1}^{x_2} 2\alpha_1 x_1 dx_2 - \int\limits_{x_2=1}^{x_2} x_1 x_2 d\alpha_1.$$

В свою очередь

$$\int\limits_{x_2=1}^{x_2} x_1x_2d\alpha_1 = \alpha_1x_1x_2 - \int\limits_{x_2=1}^{x_2}\alpha_1x_1dx_1 - \int\limits_{x_2=1}^{x_2}\alpha_1x_2dx_1.$$

И далее получаем

$$\ln\gamma_2 = -\alpha_1x_1x_2 - \int\limits_{x_2=1}^{x_2}\alpha_1dx_2,$$

или

$$\ln\gamma_2 = -\alpha_1x_1x_2 + \int\limits_{x_1=0}^{x_1}\alpha_1dx_1. \tag{25}$$

Уравнение (25) является для любых двухкомпонентных систем удобной интегральной формой уравнения Гиббса — Дюгема. Величина интеграла легко определяется графически (рис. 5).

Из уравнения (25) вытекает столь же удобная интегральная форма уравнения Гиббса — Дюгема и для других избыточных функций. Действительно,

$$\ln\gamma_2 = -\frac{\ln\gamma_1x_1x_2}{x_2^2} + \int\limits_{x_1=0}^{x_1}\frac{\ln\gamma_1}{(1-x_1)^2}dx_1.$$

Умножим все члены этого уравнения на RT и, зная, что $\Delta\overline{G}_i^{изб} = RT\ln\gamma_i$, получим

$$\Delta\overline{G}_2^{изб} = -\frac{x_1\Delta\overline{G}_1^{изб}}{x_2} + \int\limits_{x_1=0}^{x_1}\frac{\Delta\overline{G}_1^{изб}}{(1-x_1)^2}dx_1.$$

Учитывая, что

$$\Delta G^{изб} = x_1\Delta\overline{G}_1^{изб} + x_2\Delta\overline{G}_2^{изб}, \tag{26}$$

вытекает

$$\Delta G^{изб} = (1-x_1)\int\limits_{x_1=0}^{x_1}\frac{\Delta\overline{G}_1^{изб}}{(1-x_1)^2}dx_1. \tag{27}$$

Аналогичным образом можно получить

$$\Delta H = (1-x_1)\int\limits_{x_1=0}^{x_1}\frac{\Delta\overline{H}_1}{(1-x_1)^2}dx_1$$

и

$$\Delta S^{изб} = (1-x_1)\int\limits_{x_1=0}^{x_1}\frac{\Delta\overline{S}_1^{изб}}{(1-x_1)^2}dx_1.$$

§ 5. Регулярные и атермальные растворы

При переходе от стандартного состояния (чистый компонент) к жидкому сплаву произвольного состава изменение химического потенциала равно $\Delta\mu_i = RT\ln a_i = RT\ln x_i\gamma_i$.

Для идеального раствора переходу между теми же состояниями отвечает изменение химического потенциала $\Delta\mu_i^{ид} = RT\ln x_i$.

Разность между величиной $\Delta\mu_i$, относящейся к реальной системе, и $\Delta\mu_i^{ид}$ равна $\Delta\mu_i - \Delta\mu_i^{ид} = RT\ln\gamma_i$.

Величина $RT\ln\gamma_i$ отражает различие в поведении i-го компонента в реальном растворе по сравнению с идеальным при определенном составе.

Поскольку μ_i — парциальная мольная энергия Гиббса, некоторые сведения о природе неидеальной системы можно получить, рассмотрев, с какой из составляющих функции G (H или TS) связана неидеальность, т. е. какова причина неравенства $\Delta\mu_i \neq \Delta\mu_i^{ид}$.

Для определенной группы растворов, жидких сплавов с небольшими отклонениями от идеального поведения можно принять, что изменение парциальной мольной энтропии каждого из компонентов при его переходе в раствор данного состава имеет такую же величину, как и соответствующая величина для идеального раствора:

$$\Delta\overline{S}_i = \Delta\overline{S}_i^{ид} = -R\ln x_i;$$

$$\Delta S = \Delta S^{ид}; \quad \Delta S^{изб} = 0.$$

Такие растворы по предложению Гильдебранда называются регулярными. Следует сразу же отметить, что вводя понятие о регулярных растворах, Гильдебранд меньше всего имел в виду металлические системы. Однако в литературе концепция регулярных растворов получила довольно широкое распространение и для металлических, солевых или шлаковых расплавов.

Из уравнений (22), (17), а также общего соотношения $\Delta\overline{G}_i = \Delta\overline{H}_i - T\Delta\overline{S}_i$ для регулярных растворов следует

$$RT\ln a_i = RT\ln x_i + RT\ln\gamma_i = \Delta\overline{H}_i + RT\ln x_i;$$

$$\Delta\overline{H}_i = RT\ln\gamma_i. \tag{28}$$

Наличие теплоты смешения является в регулярных растворах единственной причиной отклонений от идеальности. Для определения коэффициента активности компонента регулярного раствора оказывается достаточным знать только парциальную мольную теплоту смешения этого компонента.

Рассмотрим также группу растворов, для которых теплота смешения равна нулю. Отсутствие теплового эффекта при смешении характерно для идеального раствора, но и некоторые реальные системы, не удовлетворяя всем требованиям идеального раствора, могут иметь весьма малые теплоты смешения. Такие неидеальные растворы называются атермальными. По существу идеальные растворы являются предельным случаем атермальных растворов.

Поскольку $\Delta\overline{H}_i = 0$, уравнение (28) примет вид $\Delta\overline{G}_i = RT\ln a_i = -T\Delta\overline{S}_i$. Отсюда

$$RT\ln\gamma_i = -T\Delta\overline{S}_i - RT\ln x_i = -T(\Delta\overline{S}_i + R\ln x_i),$$

или

$$RT\ln\gamma_i = -T\Delta\overline{S}_i^{\text{изб}};\quad \ln\gamma_i = -\frac{\Delta\overline{S}_i^{\text{изб}}}{R}.$$

§ 6. О границах изменения парциальных и интегральных термодинамических характеристик

В соответствии с уравнениями (10) и (21) для интегральной молярной энергии Гиббса двойной системы можно записать $\Delta G = x_1\Delta\overline{G}_1 + x_2\Delta\overline{G}_2 = x_1RT\ln a_1 + x_2RT\ln a_2$. По условиям нормирования $0 < a_1 < 1$ и $0 < a_2 < 1$. Следовательно, $\Delta\overline{G}_1 < 0$ при любых значениях x_1 и $\Delta\overline{G}_2 < 0$ при любых x_2.

Величина ΔG всегда отрицательна. Это можно было констатировать и исходя из общего положения, что все самопроизвольные процессы сопровождаются убылью энергии Гиббса. Тогда

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \tag{29}$$

Каких-либо ограничений отдельно для знаков ΔH и ΔS не имеется, должно лишь соблюдаться условие, соответствующее выражению (29).

Если $\Delta H > 0$, то $\Delta S > 0$ и $T\Delta S > \Delta H$,

если $\Delta H = 0$, то $\Delta S > 0$,

если $\Delta H < 0$, то $\Delta S > 0$ или $\Delta S < 0$.

В последнем случае по абсолютной величине ΔH должно превышать произведение $T\Delta S$. Аналогичные соотношения распространяются и на парциальные мольные энтальпию и энтропию.

Для избыточной энергии Гиббса можно записать $\Delta G^{\text{изб}} = \Delta H - T\Delta S^{\text{изб}} \lesseqgtr 0$.

Величина $\Delta G^{\text{изб}}$ определяется характером отклонений системы от идеального поведения. Для отрицательных значений

$\Delta G^{\text{изб}}$ каких-либо принципиальных ограничений нет. Ограничения для положительных значений $\Delta G^{\text{изб}}$ будут рассмотрены в гл. 3 при обсуждении вопроса о расслаивании в бинарных системах.

Глава 2

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ

§ 7. Метод измерения электродвижущих сил

Основным экспериментальным методом исследования термодинамических свойств жидких и твердых металлических систем является метод измерения электродвижущих сил (э. д. с.) цепей, концентрационных по отношению к электродам. Метод основан на измерении э. д. с. цепей типа

$$(-)\ \mathrm{Me_1}\ \left|\ \begin{matrix}\text{Электролит,}\\ \text{содержащий}\\ \text{ионы } \mathrm{Me_1^{z+}}\end{matrix}\ \right|\ \mathrm{Me_1, Me_2, Me_3}\ (+) \tag{30}$$

Левым (отрицательным) электродом является чистый металл Me_1, правым (положительным) — его сплав. При этом металлы, входящие в состав сплава (Me_2, Me_3 и т. д.), должны быть более «благородными» (электроположительными), чем металл 1. Химический потенциал чистого компонента всегда выше, чем химический потенциал этого компонента в сплаве и поэтому потенциалобразующим процессом в цепи будет изотермический процесс переноса Me_1 из электрода, состоящего из чистого металла (левый электрод), в сплав (правый электрод).

На левом электроде $Me_1 - ze = Me_1^{z+}$; на правом электроде $Me_1^{z+} + ze = Me_1$ (в сплаве), где z — заряд потенциалобразующего иона.

В элементе с замкнутой внешней цепью процесс переноса происходит самопроизвольно, сопровождаясь разбавлением сплава компонентом *1*, переносимым через электролит. При разомкнутой внешней цепи переносу металла 1 будет препятствовать разность потенциалов, возникающих на границах раздела электрод — электролит. В разомкнутом элементе каждый электрод находится в равновесии с электролитом при определенном потенциале электрода

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\mathrm{Me_1^{z+}}}}{a_{\mathrm{Me_1}}}. \tag{31}$$

В уравнении (31) $a_{Me_1^{z+}}$ — активность ионов Me_1^{z+} в электролите, a_{Me_1} — активность Me_1 в сплаве (электроде). Поскольку в нашем случае левый электрод представляет собой чистый металл 1, то для него $a_{Me_1} = 1$. Электродвижущая сила цепи (30) соответственно будет равна

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{Me_1}}. \qquad (32)$$

В это выражение уже входит только активность металла 1 в сплаве. Естественно, что если оба электрода представляют собой сплавы с различной активностью металла 1, причем его активность в левом электроде (a'_{Me_1}) выше, чем в правом (a''_{Me_1}), то выражение для э. д. с. цепи примет вид

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a'_{Me_1}}{a''_{Me_1}}.$$

Необходимо иметь в виду, что достаточно соединить электроды внешней цепью, чтобы процесс переноса Me_1 начал протекать самопроизвольно и потенциалы электродов сместились бы от соответствующих равновесных значений. Для измерения разности потенциалов электродов при равновесии в элементе к электродам обычно прикладывают внешнее напряжение, равное по величине и противоположное по знаку измеряемой э. д. с., т. е. пользуются компенсационным методом. Можно применять и другие способы измерения э. д. с., если при этом ток во внешней цепи будет достаточно мал.

Из выражения (32) следует

$$RT \ln a_{Me_1} = \Delta\overline{G}_1 = \Delta\mu_1 = -zEF, \qquad (33)$$

$\Delta\mu_1$ — изменение химического потенциала компонента *1* при переносе одного грамм-атома его из чистого компонента *1* (стандартное состояние) в сплав соответствующего состава.

Измеряя э. д. с. при различных температурах, можно получить температурную зависимость $\Delta\mu_1$ и соответственно величины парциальных мольных энтропии и энтальпии для компонента *1*

$$\Delta\overline{S}_1 = -\left(\frac{\partial\Delta\mu_1}{\partial T}\right)_p = z_1F\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p; \qquad (34)$$

$$\Delta\overline{H}_1 = \Delta\overline{G}_1 + T\Delta\overline{S}_1 = z_1F\left[T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E\right]. \qquad (35)$$

При исследовании двухкомпонентных систем интегральные величины для сплава и парциальные мольные характеристики второго компонента могут быть получены с помощью

уравнения Гиббса — Дюгема. Интегрирование уравнения Гиббса — Дюгема для трехкомпонентных систем рассмотрено в гл. 4 книги.

Таким образом, измерения э. д. с. цепи (30) при различных составах и температурах позволяют получить полное термодинамическое описание исследуемой системы. При проведении эксперимента по методу э. д. с. должны выполняться следующие условия:

— измеряемая величина э. д. с. должна сохранять постоянство во времени при одной и той же температуре;

— электрохимическому элементу должен соответствовать действительно тот потенциалобразующий процесс, который ему приписывается;

— должно быть справедливо уравнение (33), т. е. элемент должен работать обратимо.

Для выполнения этих требований необходимо прежде всего добиться равновесия в элементе, исключив самопроизвольный перенос зарядов между электродами. Как выше отмечалось, это достигается применением либо компенсационного метода измерения э. д. с., либо приборов, обеспечивающих весьма малую величину тока во внешней цепи. В электролите должна отсутствовать электронная проводимость, т. е. должен выполняться закон Фарадея.

В качестве электролита преимущественно используются расплавленные соли. Выбор солей определяется прежде всего температурным интервалом исследования и степенью взаимодействия металла и сплава с электролитом. Это взаимодействие должно быть минимальным. Обычно электролитами служат легкоплавкие солевые смеси, к которым добавляют небольшое количество соли металла, участвующего в потенциалобразующем процессе. Наиболее удобны смеси галогенидов, особенно хлоридов. В табл. 1 приведены составы ряда смесей, которые могут служить в качестве электролита-растворителя при измерениях э. д. с. цепей.

Таблица 1

Составы легкоплавких двойных солевых смесей

Смесь солей	Состав (в мол. %)	Температура плавления, К
$NaCl - AlCl_3$	50 (NaCl)	425
$KCl - ZnCl_2$	46 (KCl)	501
$LiCl - RbCl$	58,3 (LiCl)	591
$KBr - LiBr$	40,0 (KBr)	621
$LiCl - KCl$	41,5 (KCl)	634
$LiCl - LiF$	29,0 (LiF)	758
$KCl - NaCl - ZnCl_2$	20, 20, 60	476
$LiCl - NaCl - CsCl$	58, 1,7, 40,3	593
$LiCl - NaCl - KCl$	43, 33, 24	630

При исследовании низкоплавких сплавов методом э. д. с. в качестве электролита можно применять глицериновые растворы солей. Типичная цепь при таких измерениях может быть записана следующим образом:

$$(-)\ \mathrm{Cd}\,|\,0{,}05\ \mathrm{M}\ \mathrm{CdBr_2},\ 1{,}0\ \mathrm{M}\ \mathrm{KBr},\ \text{глицерин}\,|\,\mathrm{Cd},\ \mathrm{Hg}\ (+).$$

Верхний температурный предел определяется устойчивостью глицерина и лежит около 520 К.

При исследовании сплавов щелочных металлов, в частности натрия, калия, рубидия, применение расплавленных солей исключается из-за сильного их взаимодействия с металлами и сплавами. В этих случаях хорошие результаты достигаются при применении твердых стеклообразных электролитов. Известно, что силикатные или боратные стекла, содержащие в своем составе окислы щелочных металлов, являются катионными униполярными проводниками, т. е. перенос электричества в них осуществляется только катионами. Числа переноса катионов щелочных металлов в натриевых, калиевых, рубидиевых и цезиевых стеклах соответственно равны $t_{\mathrm{Na}^+} = 0{,}996$, $t_{\mathrm{K}^+} = 0{,}998$, $t_{\mathrm{Rb}^+} = 0{,}99$, $t_{\mathrm{Cs}^+} = 0{,}99$. Типичную цепь, например, можно записать так:

$$(-)\ \mathrm{Na}\left|\begin{array}{l}\text{Твердый электролит,}\\ \text{содержащий ионы натрия}\end{array}\right|\mathrm{Na},\ \mathrm{Pb}\ (+)$$

При температурах 550—800 К электропроводность стекла вполне достаточна для использования его в электрохимических ячейках. Применение стекла из-за его размягчения ограничивается температурами 840—870 К.

При исследовании термодинамических свойств сплавов натрия в широком диапазоне температур в последнее время в качестве твердого электролита используют керамику состава $\mathrm{Na_2O \cdot 11Al_2O_3}$.

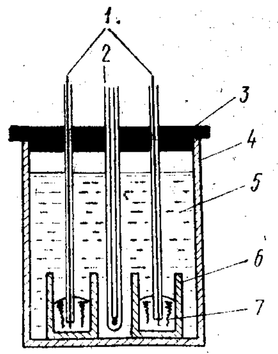


Рис. 6. Конструкция ячейки для измерений э.д.с. концентрационной цепи с расплавленным электролитом: 1 — токоотводы; 2 — термопара в чехле; 3 — крышка; 4 — корундизовый или алундовый стакан; 5 — расплавленный электролит; 6 — алундовые стаканчики; 7 — сплавы или чистый металл

Типичные конструкции ячеек при исследовании твердых и жидких сплавов методом э. д. с. приведены на рис. 6 и 7. При проведении эксперимента особое внимание следует уделять зависимости э. д. с. от температуры. Важно, чтобы весь элемент находился в зоне одинаковой температуры.

Если изучаются двухфазные образцы, то в пределах существования этих фаз э. д. с. не зависит от состава. Если же изучаются однофазные образцы, то необходимо принимать меры к предотвращению изменения состава в ходе опыта, так как изменения состава ведут к непрерывному изменению величины э. д. с..

В большинстве случаев зависимость $E = f(T)$ хорошо описывается линейным уравнением

$$E = a + bT. \tag{36}$$

Для нахождения коэффициентов уравнения (36) используется метод наименьших квадратов. Подстановка (36) в (33) дает $\Delta\overline{G}_1 = \Delta\mu_1 = -z_1Fa - z_1FbT$. С учетом уравнений (34) и (35) получаем

$$\Delta\overline{S}_1 = z_1Fb; \quad \Delta\overline{H}_1 = -z_1Fa.$$

Рис. 7. Схема ячейки для исследования сплавов натрия с твердым катионпроводящим электролитом: 1 — токоотводы; 2 — внутренняя пробирка (твердый электролит); 3 — сплав натрия; 4 — наружная пробирка; 5 — натрий

Метод э. д. с. обладает следующими достоинствами:

— Непосредственно определяется величина э. д. с., пропорциональная изменению химического потенциала одного из компонентов. Коэффициент пропорциональности zF обычно известен с достаточной точностью.

— По точности измерения изменения химического потенциала (изменения парциальной молярной энергии Гиббса) метод э. д. с. превосходит другие экспериментальные методы.

— Данные, полученные методом э. д. с., с большой достоверностью можно считать равновесными, так как в течение достаточно длительного опыта образцы выдерживаются при высоких температурах и результаты измерений не меняются со временем.

— Метод сравнительно прост в аппаратурном отношении.

Из недостатков метода можно отметить такие:

— Определение парциальной мольной энтропии смешения основано на определении температурного коэффициента э. д. с., который в ряде случаев не может быть определен с достаточной точностью.

— Опыты длительны, требуют тщательной подготовки. Необходимо уделять большое внимание обезвоживанию солей, созданию инертной атмосферы.

— Для некоторых систем не удается создать обратимо работающий гальванический элемент (например, из-за близости электродных потенциалов компонентов исследуемого сплава). В таких случаях, как ранее упоминалось, метод э. д. с. не применим.

§ 8. Методы измерения давления насыщенного пара

Если из эксперимента для какого-либо компонента сплава получена зависимость $p_i = f(T)$, т. е. измерено его парциальное давление при ряде температур, и известна аналогичная зависимость для чистого вещества $p_i^0 = f(T)$, то можно вычислить соответствующие парциальные мольные термодинамические характеристики для этого компонента в сплаве.

Для реальных систем из уравнения (16) вытекает $a_i = p_i/p_i^0$. Тогда

$$\Delta\overline{G}_i = RT \ln \frac{p_i}{p_i^0} = 2{,}303RT \lg \frac{p_i}{p_i^0}.$$

В соответствии с уравнением (20) и учитывая, что $\Delta\overline{H}_i = \Delta\overline{G}_i + T\Delta\overline{S}_i$, получаем

$$\Delta\overline{H}_i = -2{,}303RT^2 \frac{d \lg a_i}{dT},$$

или

$$\Delta\overline{H}_i = 2{,}303R \frac{d \lg a_i}{d\left(\frac{1}{T}\right)}. \qquad (37)$$

Нахождение производной, входящей в уравнение, не представляет трудностей, так как температурная зависимость p_i^0 и p_i обычно может быть представлена в виде уравнений

$$\lg p_i^0 = -\frac{A^0}{T} + B^0$$

и

$$\lg p_i = -\frac{A}{T} + B.$$

Такая форма записи вытекает при определенных допущениях из уравнения Клаузиуса — Клайперона, которое для процесса испарения имеет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{по}}}{T(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})}. \qquad (38)$$

В этом уравнении $V_{\text{п}}$ и $V_{\text{ж}}$ представляют собой мольные объемы парообразной и жидкой фаз, находящихся в равновесии, $\Delta H_{\text{по}}$ — теплота парообразования. Если пренебречь мольным объемом жидкой фазы по сравнению с парообразной ($V_{\text{п}} \gg V_{\text{ж}}$) и принять, что пар подчиняется уравнению состояния идеального газа ($PV = RT$), то уравнение (38) примет вид.

$$\frac{d \lg p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{\text{по}}}{2{,}303R}.$$

Отсюда

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{\text{по}}}{2{,}303RT} + \text{const}.$$

При $T = T_{\text{кип}}$ $p = 1$ атм и соответственно

$$\text{const} = \frac{\Delta H_{\text{по}}}{2{,}303RT_{\text{кип}}} = \frac{\Delta S_{\text{по}}}{2{,}303R}.$$

Тогда

$$\lg p = -\frac{\Delta H_{\text{по}}}{2{,}303RT} + \frac{\Delta S_{\text{по}}}{2{,}303R}. \qquad (39)$$

Сделанные выше допущения вполне приемлемы. При обычных условиях отклонение давления насыщенного пара от идеальных значений при температуре кипения не превышает 1%. Объем конденсированной фазы составляет не больше, чем 0,5% объема пара. При выводе уравнения (39) было принято также, что теплота парообразования не зависит от температуры.

Статические методы измерения давления пара

К числу статических относится группа методов, в которых изучаемая система находится в замкнутом, изолированном от внешней среды объеме при определенной температуре. Рассмотрим наиболее типичные методы этой группы.

Метод с мембранным нуль-манометром — по своей идее один из наиболее простых статических методов.

Исследуемое вещество находится в замкнутом сосуде, снабженном тонкой стеклянной или кварцевой мембраной. Мембрана может быть плоской, гофрированной, вогнутой. За положением мембраны наблюдают либо с помощью микроскопа, либо применяют фотоэлектрическую систему регистрации отклонения мембраны от исходного положения. Изменяя внешнее по отношению к мембране давление газа, возвращают мембрану в нулевое исходное положение. По величине внешнего компенсирующего давления судят о давлении насыщенного пара вещества в мембранной камере. Внешнее давление измеряется с помощью манометров.

Основное достоинство мембранного метода состоит в том, что весь прибор может быть выполнен из кварцевого или простого стекла. Это позволяет изучать системы с химически

агрессивными компонентами (сера, фосфор и др.). Мембранный метод, однако, имеет ограниченную чувствительность и его целесообразно применять при давлениях насыщенного пара от 130 Па и выше.

Изотенископный метод. Особенность его заключается в том, что исследуемое вещество отделяется от внешнего пространства не мембраной, а небольшим U-образным жидкостным нуль-манометром. В зависимости от свойств исследуемого вещества, интервала температур манометрической жидкостью могут служить масло, ртуть, расплавленные металлы или соли. Так, например, при исследовании давления пара над амальгамами применялась в качестве манометрической жидкости расплавленная смесь $NaNO_3 — LiNO_3 — KNO_3$ (т. пл. 393 К).

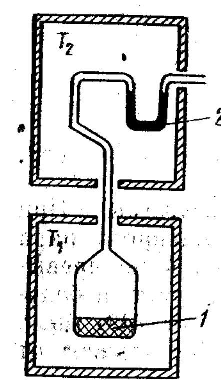


Рис. 8. Схема изотенископа: *1* — исследуемое вещество; *2* — жидкостный нуль-манометр

Общая схема изотенископа приведена на рис. 8. Прибор прост по конструкции и удобен в работе. Главный его недостаток — обязательный контакт паров исследуемого вещества с жидкостью нуль-манометра. Необходимость подбора относительно инертной манометрической жидкости, учет ее температуры плавления и испарения — все это может привести к тому, что температура исследуемого вещества (T_1) и температура жидкостного манометра (T_2) могут быть различны. За изменением уровня жидкости в нуль-манометре следят через смотровое стекло в прорези печи. Величина исследуемого давления пара определяется с помощью компенсационно-измерительного устройства.

Интервал измеряемых давлений может быть большим (от 100 Па и выше), интервал температур в значительной мере зависит от свойств манометрической жидкости. Наличие двух температурных зон ведет к дополнительной погрешности и его желательно избегать. Лучше располагать жидкостный нуль-манометр в той же температурной зоне, что и исследуемый сплав.

Метод точки росы. К числу статических может быть отнесен метод, основанный на определении температуры конденсации или точки росы. Образец сплава, содержащего летучий компонент (например, Zn или Cd), помещается в один конец запаянной трубки и выдерживается при постоянной температуре T_1. Температуру другого конца трубки постепенно снижают до тех пор, пока не начнется конденсация паров металла (температура T_2). Поскольку давление

пара во всем объеме трубки одинаково, парциальное давление пара металла над сплавом при температуре T_1 равно давлению пара над чистым компонентом при температуре T_2: $(p_{Me})_{T1} = (p^0_{Me})_{T2}$; $T_1 > T_2$. Для пользования этим методом необходимы данные о зависимости давления пара чистого летучего компонента от температуры, т. е. надо знать $p^0_{Me} = f(T)$.

Метод применим при давлениях от 1,3 до 1300 Па, но давление пара летучего компонента должно быть по меньшей мере на три порядка выше давления пара другого компонента.

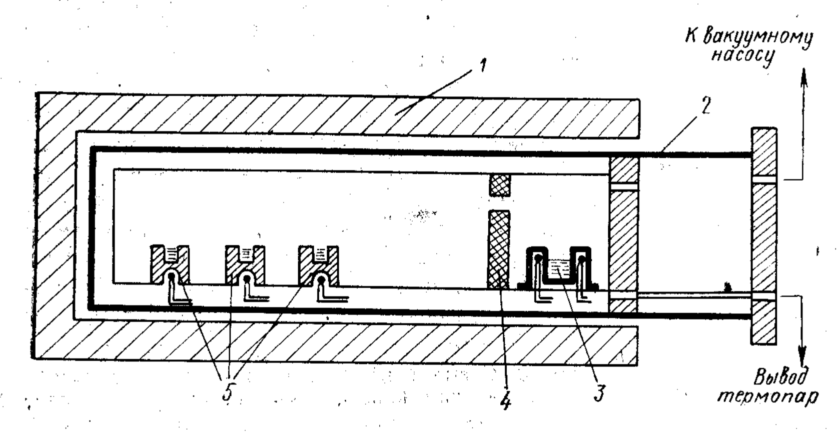


Рис. 9. Схема установки при определении давления пара изопиестическим методом: *1* — печь, обеспечивающая градиент температуры; *2* — реакционная труба; *3* — графитовый тигель с чистым металлом; *4* — экран; *5* — графитовые тигли со сплавами

Изопиестический метод является дальнейшим развитием метода точки росы. Ряд сплавов различного состава ($x_1, x_2, x_3, \ldots$), а также чистый исследуемый компонент находятся при различных температурах, но имеют общую паровую фазу: $p_1(x_1, T_1) = p_2(x_2, T_2) = p_3(x_3, T_3) = \ldots = p^0_{Me}(T_0)$. Если $x_1 > x_2 > x_3$, то, естественно, $T_1 < T_2 < T_3$.

Метод был применен при исследовании термодинамических свойств жидких сплавов системы Mg—Sn. Общая схема установки приведена на рис. 9. Нагревательные элементы обеспечивают наличие в печи необходимого градиента температуры.

Метод сравнения был применен при исследовании термодинамических свойств жидких сплавов кадмия. В эвакуированную кварцевую ампулу помещается два сосуда: один — с исследуемым сплавом, другой — со сплавом сравнения, содержащим тот же летучий компонент. После выдерж-

ки при заданной температуре, при которой происходит обмен летучим компонентом через паровую фазу до установления равновесия, сплавы быстро охлаждаются и определяется их состав. Так как в состоянии равновесия активности летучего компонента в сплавах должны быть равны, а его активность в сплаве сравнения известна, то можно определить активность этого компонента и в исследуемом сплаве. В частности, при изучении активности кадмия в сплавах с галлием системой сравнения служила ранее хорошо исследованная система Cd—Sn.

Метод точек кипения основан на определении момента резкого увеличения скорости парообразования, когда давление насыщенного пара образца становится равным внешнему давлению. Этот эффект обычно наблюдают или на подъеме температуры (изобарический вариант), или при понижении давления постороннего газа в системе (изотермический вариант). Метод не в полной мере является статическим, так как вещество не находится в замкнутом объеме. Тем не менее создаются условия, препятствующие уносу вещества из зоны с высокой температурой, благодаря вводу в систему инертного газа и применению специальных диафрагм.

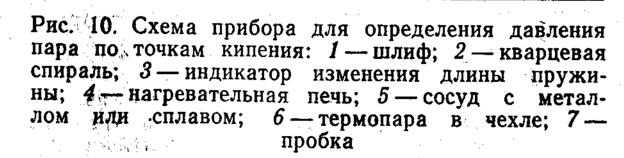


Рис. 10. Схема прибора для определения давления пара по точкам кипения: *1* — шлиф; *2* — кварцевая спираль; *3* — индикатор изменения длины пружины; *4* — нагревательная печь; *5* — сосуд с металлом или сплавом; *6* — термопара в чехле; *7* — пробка

Одна из возможных схем прибора приведена на рис. 10. Образец находится в кварцевом, графитовом или корундизовом тигле, подвешенном к кварцевой пружине. В ходе опыта измеряется изменение длины пружины l, которое пропорционально изменению веса образца. График зависимости $l = f(p)$ или $l = f(T)$ представляет собой две прямые, точка пересечения которых отвечает моменту начала кипения. Более отчетливый эффект наблюдается в изотермических условиях.

Динамический метод измерения давления пара

Из динамических методов наибольший интерес представляет метод насыщения инертного газа (метод переноса или уноса). Инертный газ, пропускаемый над образцом, насы-

щается летучим компонентом (или компонентами), который затем конденсируется в холодильнике. Одна из применявшихся конструкций прибора приведена на рис. 11. В ходе опыта измеряются объем газа и количество конденсата. Если число летучих компонентов два и больше, то необходим анализ сконденсированного металла. В общем случае такие экспериментальные данные позволяют определить плотность пара вещества, насыщающего при данной температуре проходящий над ним газ. Для расчета давления насыщенного пара надо знать молекулярный вес вещества в парообразном состоянии.

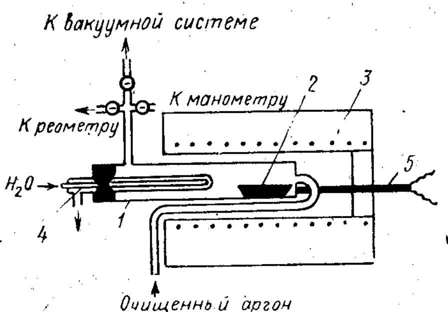


Рис 11. Схема прибора для определения давления насыщенного пара динамическим методом (метод уноса): *1* — стальная труба; *2* — лодочка с навеской металла или сплава; *3* — нагревательная печь; *4* — конденсатор с водяным охлаждением; *5* — термопара в чехле

При переходе в пар только одного компонента

$$p_{нас} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} P,$$

где $p_{нас}$ — давление насыщенного пара вещества; p — общее давление в системе; n_1 — число молей испарившегося вещества при прохождении n_2 молей газа-носителя.

В свою очередь $n_1 = \frac{\Delta m}{M}$;

$$n_2 = \frac{(p - p_{нас})\, V}{RT}.$$

Здесь Δm — количество испарившегося (или сконденсировавшегося) вещества; M — его молекулярная масса; V — объем газа-носителя.

Если $p \gg p_{нас}$, $n_1 \ll n_2$, то $p_{нас} = \frac{\Delta m}{MV} RT$.

Из эксперимента, как уже говорилось, определяют величины Δm и V, отношение которых и дает плотность пара.

При пользовании этим методом важно учитывать, что перенос пара из горячей зоны в холодную осуществляется за счет двух факторов — собственно переноса и диффузии. Роль диффузии возрастает по мере увеличения давления насыщенного пара и уменьшения скорости газового потока. С другой стороны, при большой скорости потока может наблюдаться недонасыщение газа. Вопрос о действительном насыщении при заданной скорости потока и о влиянии диффузии необходимо решать экспериментально, так как оба фактора существенно зависят от конструкции установки. Лучшие результаты получаются в таком интервале скоростей газа-носителя, когда давление пара не зависит от скорости.

Метод прост в экспериментальном отношении и нашел самое широкое применение при исследованиях сплавов цинка, кадмия, магния. Использовался также при изучении равновесий жидкость — пар в системах Na—Bi, Na—Pb.

Метод уноса особенно эффективен, если оба компонента сплава летучи (например, Cd—Zn или Mg—Zn), так как в этом случае анализ конденсата дает отношение числа молей в паровой фазе и, следовательно, отношение парциальных давлений компонентов.

Метод рекомендуется применять для определения давления пара от $0{,}00133 \cdot 10^5$ до $0{,}133 \cdot 10^5$ Па.

Кинетические методы измерения давления пара

К числу кинетических методов относятся прежде всего методы Кнудсена и Лэнгмюра.

При пользовании методом Кнудсена исследуемый сплав помещают в сосуд, в крышке которого имеется маленькое отверстие с точно известной площадью. Камеры изготавливают из молибдена, графита, тантала. Материал должен обладать коррозионной стойкостью по отношению к парам исследуемого вещества. Схематически камера изображена на рис. 12. Пары вещества, вышедшие из отверстия, можно конденсировать на охлажденной поверхности и затем определять количество конденсата. Можно также непрерывно следить за количеством испарившегося вещества по изменению веса сосуда. Весь прибор помещается в печь, термостатируется и откачивается до глубокого вакуума. Убыль веса вещества Δm связана с истечением (эффузией) его через отверстие при постоянной разности между давлением насыщенного пара металла при температуре опыта (p) и остаточным давлением при вакуумировании ($p_{ост}$), пропорциональна времени τ и площади отверстия s. Если $p \gg p_{ост}$, то можно записать

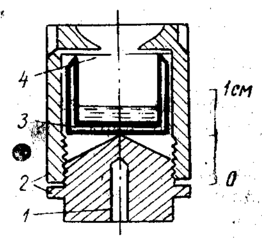


Рис. 12. Эффузионная камера: *1* — ввод термопары; *2* — корпус камеры; *3* — стаканчик с металлом или сплавом; *4* — диафрагма с эффузионным отверстием

$$p = \frac{\Delta m}{s\tau\alpha} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}. \qquad (40)$$

Здесь α — коэффициент испарения, учитывающий прежде всего состояние поверхности. Он имеет существенное значение, когда процесс испарения сопровождается изменением

массы молекул, т. е. молекулярные массы вещества различны в паровой и конденсированной фазах.

Уравнение (40) известно как классическая формула Кнудсена и выведено оно на основании молекулярно-кинетической теории при следующих допущениях:

— отсутствуют столкновения молекул между собой как в объеме эффузионной камеры, так и в области эффузионного отверстия;

— длина свободного пробега частицы велика по сравнению с размерами эффузионного отверстия;

— все молекулы, попавшие в эффузионное отверстие, проходят через него, не изменяя направления движения, так как края отверстия бесконечно тонки.

Первые два условия обычно выполняются, если давление пара не превышает 1,3—13,3 Па, а радиус отверстия не более 1 мм.

Влияние конечной толщины краев отверстия и особенности его формы могут быть учтены с помощью коэффициента Клаузинга, который определяется размерами эффузионного отверстия. Основные требования к геометрическим размерам и форме камеры таковы:

— средняя длина свободного пробега молекул в камере должна по крайней мере на порядок превосходить диаметр эффузионного отверстия;

— канал эффузионного отверстия должен быть минимальной длины;

— площадь испарения вещества должна не менее чем в десять раз превосходить площадь эффузионного отверстия.

Одна из эмпирических формул для оценки коэффициента Клаузинга при $l/r \leqslant 1{,}5$ (l — высота эффузионного отверстия; r — его радиус)

$$K = \frac{1}{1 + 0{,}5l/r}.$$

С учетом коэффициента Клаузинга уравнение (40) можно записать

$$p = \frac{\Delta m}{s\tau\alpha k} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}. \qquad (41)$$

Метод Кнудсена позволяет определить $p\sqrt{M}$, для расчета p необходимы сведения о молекулярной массе вещества в паровой фазе.

Сочетание метода Кнудсена с масс-спектрометрическими измерениями значительно повышает надежность метода и расширяет границы его применения. Введение эффузионной камеры в масс-спектрометр позволяет сочетать определение давления пара с масс-спектрометрическим исследованием

молекулярного состава пара. Типы молекул, существующих в паровой фазе, устанавливаются по соответствующим ионным токам масс-спектра, а парциальные давления — по интенсивностям соответствующих ионных токов.

Теория и применение метода Кнудсена подробно рассмотрены в монографии А. М. Евсеева и Г. Ф. Воронина.

При еще более малых давлениях может быть использован метод испарения в вакууме с открытой поверхности (метод Лэнгмюра). Уравнение (40) применимо и в данном случае, но благодаря большой поверхности можно измерять давления до $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ Па.

Применение радиоактивных изотопов расширяет возможности методов истечения или испарения с поверхности и позволяет измерять очень малые давления. Радиоактивный изотоп вводится в исследуемый сплав; после опыта количество возгона определяется радиометрически по количеству изотопа, находящегося в нем.

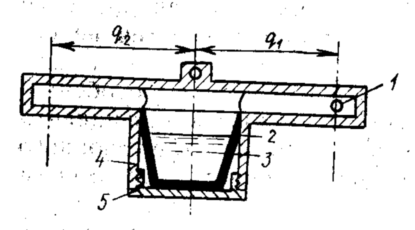


Рис. 13. Схема эффузионной камеры с двумя отверстиями: *1* — эффузионное отверстие; *2* — тигель; *3* — исследуемый металл или сплав; *4* — корпус камеры; *5* — крышка камеры

К числу кинетических методов относятся также торзионный и торзионно-эффузионный. В отличие от методов Кнудсена и Лэнгмюра, которые позволяют получить только произведение $p\sqrt{M}$, торзионный метод дает возможность непосредственно определить давление пара. Метод основан на измерении силы отдачи, которая возникает при истечении пара из отверстий эффузионной камеры. Сила отдачи пропорциональна скорости испарения, массе пара и разности давлений по обе стороны отверстий в камере. Силу отдачи можно измерить, если эффузионную камеру, имеющую два отверстия (рис. 13), направленные в разные стороны, подвесить на упругую нить. При истечении пара возникает закручивающий момент и угол поворота служит мерой отдачи $F = D\varphi$, где φ — угол поворота; D — упругая постоянная нити; F — сила, поворачивающая систему. В свою очередь

$$F = \frac{(q_1 s_1 + q_2 s_2)\, p}{2},$$

где q_1 и q_2 — расстояния от точки подвеса до центров отверстий (см. рис. 13); s_1 и s_2 — площади отверстий. Тогда

$$p = \frac{2D\varphi}{q_1 s_1 + q_2 s_2} = C\varphi.$$

Постоянная C может быть найдена, если известны D, q и s, или путем градуировки прибора по веществу, давление пара которого известно.

Торзионно-эффузионный метод представляет собой объединение в рамках одного прибора двух методов: торзионного и эффузионного. Технически для этого достаточно закрепить нить подвеса на коромысле вакуумных весов. Таким образом, одновременно измеряются сила отдачи и количество испарившегося вещества. Совмещенный торзионно-эффузионный метод позволяет определить не только общее давление пара, но и его средний молекулярный вес.

Спектроскопические методы исследования

При измерении давления насыщенного пара индивидуальных металлов и парциального давления пара компонентов над сплавами перспективным является применение метода атомно-абсорбционной спектроскопии. Как известно, метод основан на явлении избирательного поглощения света атомным паром исследуемого вещества и позволяет непрерывно и с высокой чувствительностью определять концентрацию атомов в газовой фазе непосредственно над поверхностью испарения.

По технике выполнения существует три варианта метода атомной абсорбции: с использованием источника линейчатого спектра; с использованием источника сплошного спектра; с одновременным использованием источников линейного и сплошного спектров. Первый вариант получил название метода линейчатого поглощения, второй — метода полного поглощения, третий — комбинированного метода. При термодинамических исследованиях наиболее распространены первые два варианта.

Первый вариант метода атомно-абсорбционной спектроскопии основывается на поглощении свободными атомами исследуемого вещества, находящимися в газообразном состоянии, достаточно узких резонансных линий элементов, испускаемых источниками света с линейчатым спектром. Этот вариант обладает более высокой чувствительностью по сравнению с двумя другими. Метод линейчатого поглощения нашел применение при измерениях давления насыщенного пара чистых металлов, парциальных давлений различных молекулярных форм в паровой фазе, а также при термодинамических исследованиях двухкомпонентных систем.

Второй вариант метода атомно-абсорбционной спектроскопии состоит в измерении полной энергии, поглощаемой атомами исследуемого вещества из участка непрерывного спектра, испускаемого источником со сплошным спектром.

Метод полного поглощения не требует индивидуального источника света для каждого исследуемого элемента, как это имеет место при использовании метода линейчатого поглощения. Метод преимущественно используется при термодинамических исследованиях как относительный.

Атомно-абсорбционные измерения давления пара сравнительно летучих элементов обычно производятся при локализации паров в объеме герметичной кварцевой кюветы. При исследовании высокотемпературных систем (до 2300 K) может быть применен квазистатический вариант метода. В этом случае испарение проводят в трубчатой печи с полузакрытой ячейкой, помещаемой на изотермическом участке нагревателя. Приближение к равновесным условиям достигается за счет заполнения камеры, в которой размещена печь, аргоном при давлении до трех и более атмосфер.

Методом линейчатого поглощения, в частности, изучены сплавы системы Mn—Si. Опыты проводились в кварцевой кювете с оптической длиной 18,7 мм. Для нахождения активности марганца достаточно измерить оптическую плотность пара на выбранной резонансной линии над чистым металлом D^0_{Mn} и над сплавом D_{Mn} при одинаковых условиях. Активность марганца равна отношению этих величин $a_{Mn} = D_{Mn}/D^0_{Mn}$.

Атомно-абсорбционные методы успешно применены для измерения давления насыщенного пара алюминия, кобальта, никеля, кремния, сплавов Ti—Al.

§ 9. Определение активности компонентов с помощью изучения гетерогенных равновесий

Метод основан на изучении состава газовой фазы в равновесии с чистым металлом, а затем со сплавом, содержащим этот металл. Рассмотрим применение метода на примере системы Fe—Cr. Для определения активности хрома изучают равновесие:

$$2Cr + 3H_2O\ (г) \rightleftharpoons Cr_2O_3\ (тв) + 3H_2\ (г).$$

Константа равновесия

$$K_p = \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right)^3 \frac{1}{a^2_{Cr}}.$$

Окись хрома представляет собой самостоятельную чистую фазу и $a_{Cr_2O_3} = 1$.

Для реакции с чистым хромом

$$K_p = \left(\frac{p^0_{H_2}}{p^0_{H_2O}}\right)^3.$$

Тогда

$$a_{Cr} = \frac{(p_{H_2}/p_{H_2O})^{3/2}}{(p^0_{H_2}/p^0_{H_2O})^{3/2}}.$$

Важно, чтобы во взаимодействии с газовой фазой принимал участие только исследуемый компонент сплава и продукт взаимодействия представлял собой самостоятельную фазу.

В большинстве случаев метод применялся при исследовании термодинамических свойств сплавов в твердом состоянии.

§ 10. Калориметрические методы

Если измерения энергии Гиббса по своей природе — измерения парциальных величин, то результатом калориметрического исследования преимущественно являются интегральные величины. Наибольший интерес представляет непосредственное калориметрирование высокотемпературного процесса. Для определения теплот смешения применяются также и косвенные калориметрические измерения.

Современные калориметры в зависимости от их назначения и конструкции позволяют проводить исследования при температурах от 0,1 K до тысяч градусов при длительности изучаемых процессов от долей секунды до нескольких суток и измерять с высокой точностью тепловые эффекты от величин порядка 10^{-4} до тысяч джоулей. В металлургической практике при прямых измерениях тепловых эффектов калориметрию применяют в основном при температурах, намного выше комнатной, обычно выше 650—700 K.

Калориметрические измерения состоят из измерений изменения температуры, которые связаны с изменением энтальпии исследуемого объекта. В принципе, в любом калориметре можно выделить контейнер с исследуемым образцом (собственно калориметрическая система) и наружную оболочку. Между образцом в контейнере и наружной оболочкой имеется определенное термическое сопротивление. Различают два основных типа калориметров — с изотермической оболочкой (изотермический калориметр) и с адиабатической (адиабатический калориметр). В изотермических калориметрах наружная оболочка поддерживается при постоянной температуре, что приводит к необходимости вводить поправку на теплообмен между собственно калориметрической системой и наружной оболочкой. В адиабатических калориметрах, более сложных по конструкции, температура наружной оболочки автоматически поддерживается равной температуре собственно калориметрической системы, что резко уменьшает величину поправки на теплообмен. При изучении сравнитель-

но быстрых процессов (до 10—20 мин) целесообразно пользоваться калориметрами с изотермической оболочкой. Для медленно текущих процессов рекомендуются калориметры с адиабатической оболочкой.

Как при изотермических условиях, так и при адиабатических калориметры могут быть дифференциальными. В них имеется по два контейнера для образцов — в одном протекает исследуемый процесс, а в другом выделяется такое количество джоулева тепла, которое необходимо, чтобы разность температур между обоими контейнерами была всегда равна нулю. При таком методе работы измеряемый тепловой эффект получается непосредственно в виде количества затраченной электрической энергии.

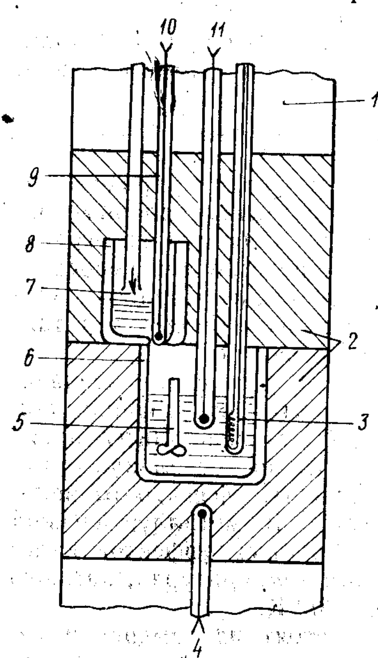


Рис. 14. Схема изотермического высокотемпературного калориметра для определения энтальпии смешения

Энтальпии смешения жидких сплавов можно определять непосредственно, измеряя изменение энтальпии при смешении жидких компонентов. Принципиальная схема одного из высокотемпературных калориметров приведена на рис. 14. Если поднять пробку *9*, то один из жидких компонентов будет перетекать из верхнего тигля *8* в нижний *6*. Благодаря наличию мешалки *5* смешение происходит быстро, ток аргона, поступающего по трубке *7*, защищает расплав от окисления. Оба тигля расположены в металлическом блоке *2*, состоящем из двух частей: верхней и нижней. Массивность блока и наличие теплоизоляции *1* обеспечивают постоянство температуры компонентов перед смешением. Для контроля этой температуры служат термопары *10* и *11*. Изменение температуры в тигле *6*, обусловленное смешением компонентов, фиксируется термопарами *4* и *11*. Площадь под результирующей кривой ΔT-время служит мерой энтальпии смешения. Для калибрования калориметра можно использовать электрический нагреватель *3*.

Конструкции калориметров для определения энтальпий смешения довольно разнообразны. При оценке различных

данных по теплотам смешения жидких сплавов принято отдавать предпочтение результатам прямых калориметрических измерений, однако в большинстве случаев величины ΔH, рассчитанные на основании измерений э. д. с., достаточно хорошо согласуются с калориметрическими данными (рис. 15).

Жидкий сплав можно получить не только путем смешения двух жидких компонентов, но и в том случае, когда один из них первоначально находится в твердом состоянии и затем растворяется в другом жидком компоненте. В этом случае энтальпия смешения ΔH находится как разность между энтальпией растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ и энтальпией плавления твердого компонента $\Delta H_{\text{пл}}$: $\Delta H = \Delta H_{\text{раств}} - \Delta H_{\text{пл}}$.

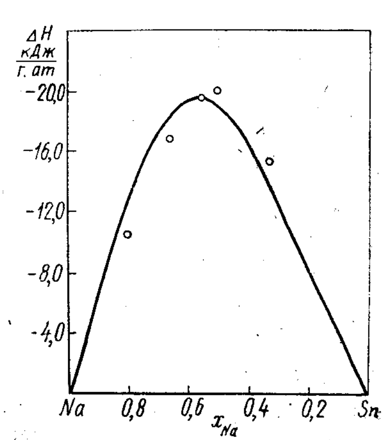


Рис. 15. Энтальпия смешения в системе натрий — олово: — из измерений э. д. с., 850 К; ° — калориметрические измерения, 880—885 К

Этот же прием можно использовать для определения теплоты образования твердых сплавов. Для этого в калориметр вводится подходящий жидкий металл и исследуемый твердый сплав растворяется в нем. В другом опыте в тех же условиях в том же растворителе растворяется механическая смесь компонентов твердого сплава. Разность энтальпий растворения представляет собой энтальпию образования твердого сплава. Во многих случаях подходящим растворителем может служить жидкое олово. У олова низкая температура плавления (505 К), оно мало чувствительно к следам кислорода в газовой фазе, давление пара олова до 1300 К невысоко и в жидком олове растворяются многие металлы. Реже применяются как растворители жидкие цинк (т. пл. 693 К), алюминий (т. пл. 933 К) или медь (т. пл. 1356 К). Таким косвенным методом с применением жидкого олова в качестве растворителя были определены энтальпии образования соединений InSb, GaSb.

К числу косвенных калориметрических методов определения теплоты смешения относится также количественный термический анализ, представляющий собой комбинацию классического термического анализа с прецезионной калориметрией при комнатной температуре. Целью исследования является получение точных сведений о теплосодержании исследуемого сплава и чистых компонентов. Жидкий сплав опре-

деленного состава с температурой T_2 вносится в калориметр весьма простой конструкции (рис. 16) и охлаждается в нем до комнатной температуры T_1. Количество выделяющегося тепла, отнесенное к одному грамм-атому сплава, дает разность энтальпий сплава $H_{T_2}-H_{T_1}$ между температурами T_2 и T_1. Тем же методом определяется разность энтальпий между температурами T_2 и T_1 для чистых металлов Me_1 и Me_2. Если компоненты при температуре T_1 не образуют твердых растворов, то теплота смешения при температуре T_2 (ΔH_{T_2}) находится следующим образом:

$$\Delta H_{T_2} = (H_{T_2} - H_{T_1})_{\text{сплав}} - x_1(H_{T_2} - H_{T_1})_{Me_1} - x_2(H_{T_2} - H_{T_1})_{Me_2}.$$

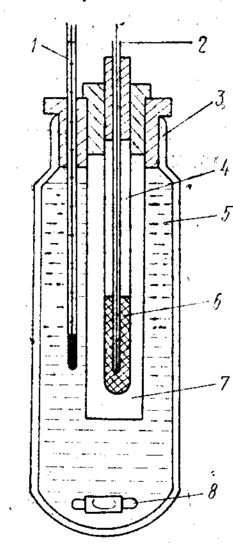


Рис. 16. Простейший калориметр для количественного термического анализа: 1 — термометр; 2 — термопара; 3 — сосуд Дюара; 4 — пробирка; 5 — вода; 6 — исследуемый образец; 7 — медная трубка; 8 — магнитная мешалка

Из кривых теплосодержания можно установить также температуру ликвидуса для сплава, температуры и теплоты плавления чистых компонентов, другие температуры фазовых превращений.

Глава 3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

§ 11. Особенности строения жидких металлов и сплавов

Из трех основных агрегатных состояний (твердого, газообразного и жидкого) жидкое изучено меньше всего. До сих пор нет строгой теории, которая бы достаточно полно и достоверно описывала физико-химическую природу и свойства жидких сплавов.

Многочисленные экспериментальные данные и теоретические исследования свидетельствуют, что при температурах, не слишком сильно отличающихся от температуры плавления, жидкость по своим свойствам и структуре ближе к твердым телам, чем к газу. Опыт показывает, что при плавлении не происходит резкого изменения фундаментальных свойств

вещества, которые бы указывали на существенную перемену в его строении.

Так, процесс плавления металлов сопровождается, как правило, весьма небольшим увеличением объема (ΔV). Прирост объема не превышает 6% (табл. 2). Соответственно плотности металлов в твердом и жидком состояниях близки друг к другу. Взаимное расстояние между частицами мало меняется при плавлении (не более чем на 2%). Из-за смещения атомов на небольшие расстояния процесс плавления не должен существенно влиять и на энергии взаимодействия атомов в твердом и жидком состояниях, относительно мало изменяются силы связи между частицами. На это указывают, в частности, малые величины теплот плавления ($\Delta H_{пл}$), в то же время величины теплот испарения ($\Delta H_{исп}$) значительно выше (табл. 2).

Таблица 2

Изменение объема и энтропии при плавлении, теплоты плавления и испарения

Металл	$\frac{\Delta V}{V_{тв}}$ 100, %	$\Delta H_{пл}$	$\Delta H_{исп}$	$\Delta S_{пл}$
		кДж/г-атом		Дж/град·г-атом
Cu	4,2	13,0	304,6	9,58
Ag	3,8	11,3	254,0	9,29
Mg	4,1	8,37	133,9	9,41
Zn	4,2	7,28	115,1	10,4
Cd	4,7	6,40	100,0	10,8
Hg	3,7	2,30	59,0	10,8
Tl	3,2	4,31	166,1	7,49
Pb	3,5	4,98	177,8	8,28
Na	2,5	2,64	97,9	7,11
K	2,6	2,38	79,5	7,11
Rb	2,5	2,20	75,7	7,03
Cs	2,6	2,09	66,5	6,90

О близости строения жидких и твердых металлов говорят и малые величины энтропии плавления $\Delta S_{пл}$, которая, согласно правилу Ричардса, приблизительно равна 8,4 Дж/град·г·атом. Гораздо большим изменением энтропии сопровождается процесс испарения. В соответствии с правилом Трутона величина $\Delta S_{исп}$ составляет приблизительно 88 Дж/град·г-атом.

Жидкости, как и твердые тела, обладают малой сжимаемостью. «Свободный» объем, за счет которого осуществляется сближение частиц при сжатии, в обоих конденсированных состояниях весьма мал.

Малые различия в энергиях взаимодействия и межатомных расстояниях в жидких и твердых металлических системах ведут к тому, что характер теплового движения частиц мало изменяется при переходе от одного агрегатного состояния к другому. Подтверждением этого может служить близость теплоемкостей C_p твердого и жидкого состояний:

Металл:	Na	Zn	Cd	Hg	Al	Sb
$C_p^{тв}/C_p^{ж}$:	1,01	0,97	1,04	1,0	0,92	1,0

Удельная электропроводность металлов $\varkappa$ также мало изменяется при плавлении. Например, у Fe, Co, Ni $\varkappa^{тв}/\varkappa^{ж}$ составляет соответственно 1,07, 1,11 и 1,14.

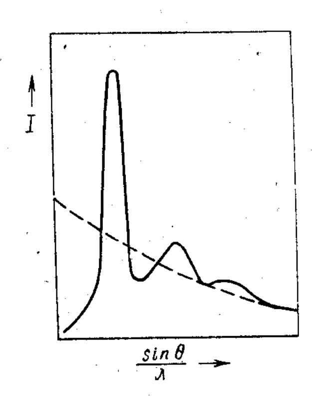


Рис. 17. Типичная кривая зависимости I от $\sin\theta/\lambda$ (— — — для неупорядоченной системы независимо рассеивающих атомов)

Факты небольших изменений объема, теплоемкости, малые величины теплот и энтропий плавления — все это позволяет говорить не только о близости сил взаимодействия и расстояний между частицами в обоих конденсированных состояниях, но и об элементах сходства во взаимном расположении атомов.

Прямое исследование структуры жидких металлов и сплавов может быть выполнено с помощью дифракции рентгеновских лучей, нейтронов и электронов. Дифракция рентгеновских лучей — наиболее часто применяемый способ. Коротковолновый, монохроматический и строго параллельный пучок рентгеновских лучей направляют на тщательно очищенную поверхность расплава и измеряют интенсивность рассеянного излучения I в зависимости от угла рассеяния (θ). Типичная кривая зависимости I от $\sin\theta/\lambda$, где λ — длина волны падающего луча, приведена на рис. 17. Такая кривая может быть получена с большой точностью, но она, к сожалению, не дает прямой информации о распределении атомов в жидкости. Вычисление на основании этих данных так называемой кривой радиального распределения уже связано с определенными погрешностями. Кривая радиального распределения выражает зависимость числа атомов на единицу объема ρ на точно установленном расстоянии r от произвольно взятого атома, рассматриваемого как центральный. Радиальная функция атомного распределения обычно представляется в виде графика зависимости $4\pi r^2\rho$ от r (рис. 18). При полностью неупорядоченном расположении атомов кривая радиального распределения представляет собой ветвь параболы. Кривые радиального распределения для жидких металлов и сплавов, вычисленные из дифракционных измерений, существенно отличаются от параболы, они проходят через ряд максимумов и минимумов и только по мере удаления от центрального атома приближаются к параболе. Для твердых веществ изучение радиального распределения дает числа атомов n_1, n_2, n_3, находящиеся в координационных сферах радиусами r_1, r_2, r_3. Для жидкостей картина получается размытой, но все же на основании положения максимума можно в какой-то мере судить о координационном числе, т. е. числе атомов в ближайшем окружении.

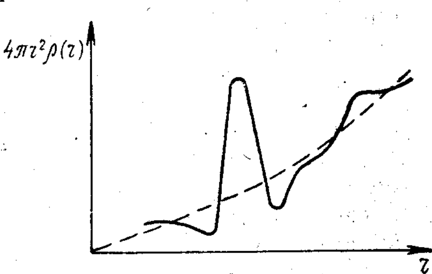


Рис. 18. Кривая радиального распределения для бинарного жидкого сплава

При обсуждении строения веществ довольно широко применяются термины ближний и дальний порядок, и они требуют некоторого пояснения. Ближний порядок — непосредственное окружение рассматриваемого нами атома, первая координационная сфера, ближайшие соседи. Дальний порядок — расположение частиц, выходящее за рамки первой координационной сферы.

Анализ данных структурных исследований опровергает представление о жидкости как о бесструктурной плотной системе с полностью беспорядочным распределением частиц. Картина распределения частиц в ближайшем окружении произвольно выбранного центрального атома оказывается подобной несколько смещенной картине распределения атомов в кристалле. Для жидкостей всех классов характерным является наличие ближнего порядка, параметрами которого являются кратчайшее межатомное расстояние и координационное число в первой координационной сфере. Одновременно с этим для веществ при плавлении характерно уничтожение дальнего порядка, т. е. в точке фазового перехода исчезает свойственное для кристаллической структуры строгое повторение решеточных позиций во всех трех измерениях. В жидкостях есть ближний порядок и нет дальнего порядка. Ближний порядок в жидкостях соответствует ближнему порядку в твердых телах, однако точный расчет координационных чисел в случае жидких металлов и особенно сплавов встречает большие трудности.

Таким образом, данные структурных исследований говорят о качественном соответствии в строении жидких и твердых систем. Поскольку диаграмма состояния системы отражает характер взаимодействия между компонентами, имеется достаточно четкая связь между ее типом и формой изотерм физико-химических свойств жидких сплавов. Рассмотрим некоторые из зависимостей состав — свойство для двойных систем.

Сама по себе плотность жидкого сплава не является свойством, в достаточной мере чувствительным к структурным особенностям процесса сплавообразования. Хотя для большинства двухкомпонентных металлических расплавов плотность строго не подчиняется закону аддитивности

$$d = d_1 x_1 + d_2 x_2, \qquad (42)$$

но наблюдаемые отклонения не велики, они лежат в пределах 1—5% (d, d_1, d_2 — плотности жидкого сплава и чистых компонентов). Для бинарных систем, образованных близкими по свойствам металлами, уравнение (42), известное под названием закона Вегарда, может быть применено для расчета плотности.

Бо́льший интерес представляет мольный объем, вычисляемый на основании данных о плотности. Для идеальных двухкомпонентных систем зависимость мольного объема от состава подчиняется уравнению $V^{ид} = V_1^0 x_1 + V_2^0 x_2$, где $V^{ид}$, V_1^0, V_2^0 — мольные объемы сплава и чистых компонентов. Для систем, отклоняющихся от идеального поведения, удобно пользоваться понятием избыточного объема (изменение объема при смешении): $\Delta V = V - V^{ид} = V - (V_1^0 x_1 + V_2^0 x_2)$.

Для систем, диаграмма состояния которых эвтектического типа, величина ΔV обычно положительна. Для систем, характеризующихся образованием соединений, изменение объема при смешении, как правило, отрицательно. Особенно высоки отрицательные значения ΔV в системах с соединениями, имеющими частично неметаллический характер связей. По мере повышения температуры связь становится более металлической, изменения объема при смешении уменьшаются. Так, для расплавленного соединения Mg_2Pb изменение объема в точке плавления соединения 550° С, выраженное в процентах, равно —8,0%, а при температуре 800° С — лишь —1,5%.

Вязкость жидких сплавов в большей степени, чем плотность, зависит от структурных особенностей расплава. На форму изотерм вязкости сильно влияет характер диаграммы состояния системы. В тех случаях, когда компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов, изотермы вязкости представляют собой монотонные линии, либо прямые,

либо изогнутые в ту или иную сторону. Такой характер изотерм объясняется тем, что компоненты расплава имеют близкие атомные объемы, сходное строение электронных оболочек. Энергии связи между атомами разного сорта мало отличаются от энергий связи между одноименными атомами.

Значительно сложнее форма изотерм вязкости в системах с интерметаллическими соединениями. В этих случаях изотермы вязкости имеют максимум при концентрациях, соответствующих составу интерметаллического соединения. В зависимости от устойчивости в расплавах образующихся в системе интерметаллических соединений максимум на изотермах вязкости может быть пологим или острым. В первом приближении об устойчивости интерметаллидов можно судить по форме конгруэнтного максимума на диаграмме плавкости и по температуре плавления интерметаллического соединения. Чем более «острый» максимум на кривой ликвидуса, тем больше оснований ожидать наличия структурных группировок соединения в расплавленном состоянии.

Если в бинарной системе имеется ряд близких по устойчивости, по температурам плавления интерметаллических соединений, максимум на изотерме вязкости располагается в области образования этих соединений, не соответствуя строго составу какого-либо одного из соединений. При повышении температуры максимумы на изотермах вязкости уменьшаются по величине и сглаживаются.

Наличие максимумов на изотермах вязкости в области существования интерметаллических соединений при температурах, близких к температуре ликвидуса, указывает на то, что в жидких сплавах действуют те же силы, которыми обусловлено существование интерметаллидов в твердом состоянии. Эти силы приводят к определенной координации атомов или даже к возникновению преимущественных группировок атомов внутри жидкого расплава, что соответствует данным структурных исследований жидких сплавов. Вязкость как структурно-чувствительная характеристика отражает это состояние расплавов появлением максимума на ее изотерме. Уменьшение величины максимума с ростом температуры позволяет предполагать о существовании процессов, приводящих к разрушению группировок.

Для эвтектических систем, в которых эвтектика образована чистыми компонентами или твердыми растворами, изотермы вязкости либо линейны, либо имеют небольшие отрицательные отклонения от линейной зависимости.

§ 12. Связь между характером отклонений от идеального поведения и межатомными взаимодействиями

В реальных жидких металлических системах наблюдаются как положительные, так и отрицательные отклонения от идеального поведения. В отдельных случаях отмечается знакопеременный характер концентрационной зависимости термодинамических функций. При образовании раствора, содержащего атомы металлов A и B, следует прежде всего принимать во внимание три типа взаимодействий: между двумя ближайшими соседними атомами A, между двумя ближайшими соседними атомами B и между двумя ближайшими соседними атомами A и B. Распространение взаимодействия только на ближайших соседей исходит из представлений об отсутствии в жидкостях дальнего порядка.

Рис. 19. Схематическое изображение разнородной (*а*) и однородной (*б*) конфигураций в растворе

Простейшим образом связь между характером отклонений от идеального поведения и величинами энергий межатомных взаимодействий была отражена еще в уравнении Ван-Лаара

$$p_A = p_A^0 x_A \times \exp\left[(1-x_A)^2 \frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right]. \quad (43)$$

Здесь k — постоянная Больцмана; $\Delta\varepsilon$ — «энергия взаимообмена», учитывающая различие в характере взаимодействия однородных и разнородных атомов. Физический смысл $\Delta\varepsilon$ поясняется рис. 19. Слева изображена «разнородная конфигурация», когда при условно выбранном координационном числе, равном 6, каждый из двух разнородных атомов также окружен разнородными атомами. Справа представлена «однородная конфигурация». Энергии двух изображенных систем, естественно, неодинаковы. По Ван-Лаару «энергия взаимообмена» составляет половину разности энергий этих конфигураций: $\Delta\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_{II} - \varepsilon_I)$.

При $\Delta\varepsilon = 0$ силы взаимодействия однородных и разнородных пар равны, экспонента превращается в единицу и уравнение (43) переходит в закон Рауля. При $\Delta\varepsilon > 0$ наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля, а при $\Delta\varepsilon < 0$ — отрицательные.

Соотношение (43) не следует рассматривать как количественную теоретическую закономерность, так как вычисление

величины $\Delta\varepsilon$ только на основании свойств чистых компонентов очень сложно. Тем не менее это уравнение удобно для анализа и понимания характера отклонений от закона Рауля. Перепишем уравнение (43) в виде

$$\frac{p_A}{p_A^0} = a_A = x_A \exp\left[(1-x_A)^2\beta\right].$$

Вычислим значения p_A/p_A^0 как функцию x_A при различных значениях β (рис. 20). При $\beta = 0$ раствор ведет себя, как идеальный. При $\beta > 0$ наблюдаются положительные отклонения, причем при $\beta = 2$ появляется практически горизонтальный участок. Появление максимума на теоретической кривой говорит о расслаивании в системе, о появлении двухфазной области. Таким образом, нарастание положительных отклонений от идеального поведения ведет к ограниченной растворимости в системе. При $\beta < 0$ наблюдаются отрицательные отклонения в системе, которые нарастают по мере увеличения энергии взаимодействия разнородных атомов.

Рис. 20. Связь между характером отклонений от идеального поведения и величиной параметра β

На рис. 21 приведены типичные изотермы активности компонентов при различном характере взаимодействия между ними.

Представления о парных взаимодействиях компонентов сплава заложены в основу так называемой квазихимической модели раствора, с помощью которой можно получить аналогичного характера выводы о влиянии межатомных взаимодействий на термодинамические характеристики жидкого сплава. Рассмотрим раствор, содержащий n_A атомов типа A и n_B атомов типа B. Примем, что в одном г-атоме раствора будет q_{AA} связей типа $A—A$, q_{BB} связей типа $B—B$, q_{AB} связей типа $A—B$. Каждая из связей указанных типов характеризуется своей величиной энтальпии: H_{AA}, H_{BB}, H_{AB}. Таким образом, энтальпия* раствора может быть выражена в таком виде:

$$H = q_{AA}H_{AA} + q_{BB}H_{BB} + q_{AB}H_{AB}. \quad (44)$$

* В простейших моделях конденсированных систем энергия всей системы аддитивно складывается из энергий взаимодействия всех пар бли-

Обозначим через z координационное число, т. е. число ближайших соседей у каждого атома, предполагая z одинаковым для обоих компонентов. Каждая связь $A—A$ содержит два атома компонента A, связь $A—B$ — один атом компонента A. Количество атомов A, занятых в связях $A—B$, будет равно q_{AB}/z, занятых в связях $A—A$, будет $2q_{AA}/z$. Поскольку имеется n_A атомов A, можно написать

$$n_A = \frac{q_{AB}}{z} + \frac{2q_{AA}}{z}.$$

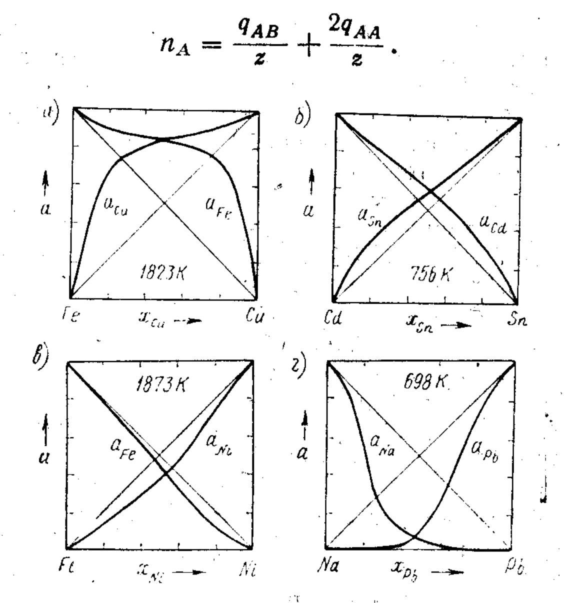


Рис. 21. Изотермы активности компонентов в системах с различным характером отклонений от идеального поведения

Аналогично для атомов B

$$n_B = \frac{q_{AB}}{z} + \frac{2q_{BB}}{z}.$$

Вводя эти выражения в уравнение (44), получаем

$$H = \frac{1}{2} z n_A H_{AA} + \frac{1}{2} z n_B H_{BB} + q_{AB} \times \times \left[H_{AB} - \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) \right]. \quad (45)$$

жайших соседей. При этом следует иметь в виду, что не существует большого численного различия между внутренней энергией и энтальпией. Уравнение (44) и следующие из него соотношения могут записываться как для энтальпии, так и для внутренней энергии, часто именуемой просто энергией.

Поскольку абсолютные энтальпии измерить нельзя, перейдем к энтальпии смешения ΔH. В нашем случае $\Delta H = H - H_1 - H_2$, где H_1 — энтальпия n_A атомов компонента A и H_2 — энтальпия n_B атомов компонента B. Если предположить, что параметры H_{AA} и H_{BB} не зависят в первом приближении от атомного окружения, то величины H_1 и H_2 соответствуют первому и второму членам в правой части уравнения (45).

Тогда

$$\Delta H = q_{AB} \left[H_{AB} - \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) \right].$$

Для атермального раствора $\Delta H = 0$ и тогда

$$H_{AB} = \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}). \quad (46)$$

Соотношение (46) справедливо и для идеального раствора, но в этом случае необходимо, чтобы мольные объемы компонентов не изменялись при сплавлении и изменение энтропии соответствовало случайному расположению частиц.

Для регулярного раствора $\Delta H \neq 0$, но процесс смешения также ведет к образованию полностью неупорядоченной системы. В этом случае q_{AB} можно легко рассчитать из простых статистических представлений. Рассмотрим 1 г·атом сплава. Тогда $n_A + n_B = N_0$ (N_0 — число Авогадро), $x_A = n_A/N_0$ и $x_B = n_B/N_0$. Вероятность того, что атом компонента A будет в данном месте, равна x_A, и что атом B будет ближайшим, равна $x_A x_B$. Аналогичное рассуждение можно провести для атома компонента B и, таким образом, вероятность того, что два соседних места будут заняты атомами различного сорта, будет равна сумме вероятностей, т. е. $2x_A x_B$. Общее количество связей составляет $\frac{1}{2} z N_0$, поэтому количество связей $A—B$ будет

$$q_{AB} = 2x_A x_B \left(\frac{1}{2} z N_0 \right) = x_A x_B z N_0.$$

Подстановка этого уравнения в (46) дает

$$\Delta H = x_A x_B z N_0 \left[H_{AB} - \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) \right].$$

Введем обозначение

$$\Omega = z N_0 \left[H_{AB} - \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) \right].$$

Тогда

$$\Delta H = x_A x_B \Omega. \quad (47)$$

Когда мы говорим об энтальпии связи H_{AA} (или об энергии связи E_{AA}), то за стандартное состояние удобно принять

диссоциированные пары металлов в газообразном состоянии. Например, энтальпия H_{AA} соответствует реакции: атом A (г) + атом A (г) = пáра $A - A$ (в сплаве).

Чем сильнее взаимодействие между компонентами в конденсированном состоянии, тем больше отрицательное значение величины H_{AA}. Это же относится к величинам H_{BB} и H_{AB}.

Если между разнородными атомами существует взаимное притяжение, связь $A—B$ будет устойчивее связи $A—A$ или $B—B$, величина Ω отрицательна и соответственно отрицательной будет энтальпия смешения. Если более устойчивы связи, соответствующие чистым компонентам, величина Ω положительна и положительна будет ΔH.

Из уравнения (47) с учетом выражений (12) и (13) вытекают следующие зависимости: $\Delta \overline{H}_A = (1 - x_A)^2\Omega$ и $\Delta \overline{H}_B = (1 - x_B)^2\Omega$.

Соответственно для парциальной мольной энергии Гиббса можно записать

$$\Delta \overline{G}_A = (1 - x_A)^2\Omega + RT \ln x_A;$$

$$\Delta \overline{G}_B = (1 - x_B)^2\Omega + RT \ln x_B.$$

Для коэффициентов активности компонентов получаем

$$\ln \gamma_A = (1 - x_A)^2 \frac{\Omega}{RT};$$

$$\ln \gamma_B = (1 - x_B)^2 \frac{\Omega}{RT}.$$

Как уже говорилось, взаимное притяжение разнородных атомов ведет к отрицательным значениям Ω. Следовательно, $\ln \gamma_i < 0$, $\gamma_i < 1$, т. е. наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля. При $\Omega > 0$ $\gamma_i > 1$, отклонения положительные. При значительных положительных значениях в системе наблюдается расслаивание.

Модель регулярного раствора противоречива по самой своей сути, так как отклоняющееся от нуля значение Ω изменяет число связей $A—B$ относительно среднего арифметического из чисел связи $A—A$ и $B—B$ и это должно вести к отклонениям от статистического распределения.

Выведенное Гуггенгеймом для нерегулярных растворов выражение для q_{AB} имеет вид

$$q_{AB} = x_A x_B z N_0 \left\{1 - x_A x_B \left[\exp\left(-\frac{2\Omega}{zRT}\right) - 1\right]\right\}. \quad (48)$$

Разложив экспоненту уравнения (48) в ряд и отбросив члены более высокого порядка, чем второй, находим

$$\Delta H = x_A x_B \Omega \left(1 + x_A x_B 2 \frac{\Omega}{zRT}\right);$$

$$\Delta S^{\text{изб}} = -x_A^2 x_B^2 \frac{\Omega^2}{zRT^2};$$

$$\Delta G^{\text{изб}} = x_A x_B \Omega \left(1 + x_A x_B \frac{\Omega}{zRT}\right).$$

§ 13. Классификация жидких сплавов

Соотношение между величинами энергии взаимодействия между атомами одного сорта и разносортными атомами определяет характер отклонений от закона Рауля и все термодинамические величины для жидкого сплава. Исходя из этого может быть предложена следующая условная классификация жидких сплавов:

а) *Первая группа.* Системы характеризуются близкими величинами энергии взаимодействия между атомами одного сорта и разных сортов, т. е. $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$. В этих системах замена атомов одного сорта атомами другого сорта не отражается на физико-химических свойствах и структуре сплавов. Отклонения от идеальных значений основных термодинамических функций очень малы. По данным Зауэрвальда изменение объема при смешении лежит в пределах от —0,5 до +1,8%. По диаграмме состояния большинство сплавов этой группы относится к твердым растворам. Сюда же относятся некоторые эвтектические системы (например, Ga — Sn, Ag — Si) и отдельные системы, в которых образуются соединения (Al — Mg).

б) *Вторая группа.* Энергия взаимодействия между односортными атомами меньше энергии взаимодействия между разносортными атомами: $E_{AB} > E_{AA(BB)}$. Эта группа жидких сплавов весьма разнообразна и интересна. В твердом состоянии в этих системах образуются соединения. В термодинамическом отношении системы характеризуются отрицательными отклонениями от идеального поведения. Образование жидких сплавов сопровождается значительными экзотермическими тепловыми эффектами. Изменение объема при смешении может достигать —30%. К числу систем этого типа, исследованных рентгенографически, относятся K — Hg, Mg — Sn, Tl — Se, In — Bi. Так, например, результаты рентгеновских исследований, данные по вязкости и электропроводности позволяют сделать вывод, что вблизи температуры плавления расплав состава In_2Bi сходен по структуре с твердым соединением In_2Bi. С ростом температуры расположение час-

тиц приближается к статистическому, структурные особенности исчезают.

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал по исследованию строения расплавленных соединений приводит к выводу, что они характеризуются структурой, отличающейся от структуры чистых компонентов. При температурах, мало превышающих температуру плавления, наиболее вероятной является связь между разносортными атомами.

в) *Третья группа.* Сюда можно отнести системы, в которых энергия взаимодействия между атомами одного сорта (для обоих или одного компонента) превышает энергию взаимодействия между разносортными атомами. Если $E_{AA} \approx \approx E_{BB} > E_{AB}$, в расплавах наблюдаются области, обогащенные односортными атомами. При температуре плавления большинство простых эвтектик характеризуется областями со структурой чистых компонентов. В таких системах обычно наблюдаются умеренные положительные отклонения от идеального поведения, величины ΔH и $\Delta S^{изб}$ положительны.

Если $E_{AA} > E_{BB} > E_{AB}$, в расплавах наблюдается тенденция к расслаиванию. Как уже отмечалось, рост положительных отклонений от идеального поведения ведет к появлению в системах двухфазной области.

Особенно сложный характер в структурном отношении имеют системы, если $E_{AA} > E_{AB} \geqslant E_{BB}$. Такое соотношение величин энергии взаимодействия может вести как к появлению областей, обогащенных односортными атомами, так и к областям типа соединений.

Приведенная классификация является весьма условной, и уже при изменении температуры возможно изменение в соотношениях величин энергии взаимодействия и соответственно переход системы из одной группы в другую.

Необходимо отметить, что имеется большое число по существу сходных терминов, характеризующих упорядочение в жидкостях: сиботаксисы, кластеры, комплексы, группировки, области локального порядка, ассоциаты. Все это термины, учитывающие преимущественную среднестатистическую упорядоченность. Не следует только отождествлять эту группу терминов с понятием флуктуаций. Флуктуация — случайное отклонение статистических величин (плотности, концентрации) от их средних значений. Понятие кластера, или ему равноценное, предусматривает более длительное по времени существование группировок, чем это может быть при случайных флуктуациях.

Согласно Я. И. Френкелю $\tau = \tau_0 \exp(\varepsilon/kT)$, где τ — время существования частицы в данном окружении; τ_0 — период колебаний атома; ε — энергия межатомной связи. В случае энергетической неравноценности межатомных связей группи-

ровки наиболее сильно взаимодействующих атомов существуют дольше ассоциаций сравнительно слабо связанных частиц.

Согласно имеющимся экспериментальным данным «продолжительность жизни» группировок In_2Bi и $InBi$ в расплавах системы In — Bi при 853 К составляет $4 \cdot 10^{-7}$ с, что значительно превышает период тепловых колебаний ($\sim 10^{-14}$ с) и длительность контакта диффундирующих частиц ($\sim 10^{-10}$ с).

§ 14. Ассоциированные растворы

Только для систем с простейшим характером взаимодействия между компонентами при описании концентрационной зависимости термодинамических функций с большим или меньшим приближением можно использовать уравнения, вытекающие из квазихимической модели. В случае образования в растворе тех или иных группировок (комплексов, ассоциатов) целесообразно пользоваться моделью ассоциированного раствора. Согласно этой модели все отклонения от идеального поведения связаны с образованием ассоциатов, причем в растворе устанавливается равновесие между исходными компонентами и образующимися ассоциатами.

Рассмотрим ассоциированный раствор компонентов *A* и *B*. Предположим, что в растворе существуют комплексы: A_i $(i = 1, 2, 3\ldots)$, B_i $(i = 1, 2, 3, \ldots)$ и, наконец, A_iB_j $(i = = 1, 2, 3\ldots, j = 1, 2, 3\ldots)$, образовавшиеся в результате ассоциации i атомов *A* и j атомов *B*. Если общие числа молей* *A* и *B* равны n_A и n_B, а число молей фактически образованных комплексов n_{A_i}, n_{B_i}, $n_{A_iB_j}$ то

$$n_A = \sum_i in_{A_i} + \sum_i \sum_j in_{A_iB_j}; \qquad (49)$$

$$n_B = \sum_i in_{B_i} + \sum_i \sum_j jn_{A_iB_j}. \qquad (50)$$

Это уравнения самого общего вида. Если ассоциированы только атомы *A*, то уравнение (49) становится совсем простым: $n_A = \sum_i in_{A_i}$.

Если ни компонент *A*, ни компонент *B* не образуют ассоциатов односортного типа (A_i или B_i), а образуют только один разносортный комплекс *AB*, то $n_A = n_{A_1} + n_{AB}$; $n_B = = n_{B_1} + n_{AB}$.

Таким образом, в зависимости от состава образующихся комплексов уравнения (49) и (50) могут быть существенно упрощены.

* Поскольку образуются ассоциаты сложного состава, удобнее расчет вести на моли, а не на г·атомы.

Обозначим химические потенциалы комплексов в растворе μ_{A_i}, μ_{B_i}, $\mu_{A_iB_j}$. Комплексы находятся в равновесии как между собой, так и с мономерами A_1 и B_1: $A_i \rightleftarrows iA_1$; $B_i \rightleftarrows iB_1$; $A_iB_j \rightleftarrows iA_1 + jB_1$.

При равновесии должны соблюдаться условия

$$\mu_{A_i} = i\mu_{A_1}; \quad \mu_{B_i} = i\mu_{B_1}; \quad \mu_{A_iB_j} = i\mu_{A_1} + j\mu_{B_1}. \qquad (51)$$

Запишем выражение для полного дифференциала энергии Гиббса ассоциированной системы при постоянных P и T:

$$dG = \sum_i \mu_{A_i} dn_{A_i} + \sum_i \mu_{B_i} dn_{B_i} + \sum_i \sum_j \mu_{A_iB_j} dn_{A_iB_j}.$$

Учитывая уравнение (51),

$$dG = \mu_{A_1} \sum_i i dn_{A_i} + \mu_{B_1} \sum_i i dn_{B_i} + \mu_{A_1} \sum_i \sum_j i dn_{A_iB_j} + \mu_{B_1} \sum_i \sum_j j dn_{A_iB_j}.$$

Если принять во внимание дифференциальную форму уравнений (49) и (50), то получим

$$dG = \mu_{A_1} dn_A + \mu_{B_1} dn_B. \qquad (52)$$

Но, с другой стороны, для любой двухкомпонентной системы A—B мы можем записать

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B. \qquad (53)$$

Уравнения (52) и (53) должны быть тождественны при любых значениях dn_A и dn_B, т. е. $\mu_A = \mu_{A_1}$ и $\mu_B = \mu_{B_1}$.

Таким образом, химические потенциалы компонентов смеси (объективно, независимо от рассматриваемой модели), характеризующие систему, равны химическим потенциалам мономерных молекул. Этот результат не зависит от предположений о характере ассоциации и основывается лишь на допущении, что комплексы и мономеры находятся в равновесии друг с другом.

В первом приближении раствор, состоящий из ассоциатов и мономеров, можно считать идеальным, поскольку энергии взаимодействия между комплексами A_iB_j — A_i — B_i в равновесии с A_1 и B_1 гораздо меньше энергий образования самих ассоциативных комплексов из исходных компонентов A и B. Таким образом, сильные взаимодействия формально исключаются из рассмотрения. Энергетические и энтропийные характеристики образования самих ассоциатов неявно учитываются через константы равновесия реакций комплексообразования. В таком виде рассматриваемая модель носит название модели идеального ассоциированного раствора.

Выражения для химических потенциалов мономеров в такой смеси можно записать с учетом (51) в следующем виде:

$$\mu_{A_1} = \mu^0_{A_1} + RT \ln x_{A_1} = \mu^0_A + RT \ln x_A \gamma_A;$$

$$\mu_{B_1} = \mu^0_{B_1} + RT \ln x_{B_1} = \mu^0_B + RT \ln x_B \gamma_B.$$

Здесь γ_A и γ_B — коэффициенты активности компонентов в исходной смеси A—B. Отсюда

$$\gamma_A = \frac{x_{A_1}}{x_A} \exp\left(\frac{\mu^0_{A_1} - \mu^0_A}{RT}\right);$$

$$\gamma_B = \frac{x_{B_1}}{x_B} \exp\left(\frac{\mu^0_{B_1} - \mu^0_B}{RT}\right).$$

При $x_A \to 1$ эффективная мольная доля мономерных молекул x_A стремится к определенному пределу $x^0{}_{A_1}$ — мольной доле мономеров в чистой жидкости, которая зависит только от давления и температуры. Поэтому

$$x^0_{A_1} = \exp\left(-\frac{\mu^0_{A_1} - \mu^0_A}{RT}\right) \text{ и } \gamma_A = \frac{1}{x^0_{A_1}} \frac{x_{A_1}}{x_A}.$$

Аналогично

$$\gamma_B = \frac{1}{x^0_{B1}} \frac{x_{B_1}}{x_B}.$$

В жидких металлах, как правило, чистые компоненты не ассоциированы, т. е. $x^0_{A_1} = 1$ и $x^0_{B_1} = 1$.

Тогда

$$\gamma_A = \frac{x_{A_1}}{x_A}; \quad a_A = x_{A_1};$$

$$\gamma_B = \frac{x_{B_1}}{x_B}; \quad a_B = x_{B_1}$$

Таким образом, в идеальных ассоциированных смесях активность компонента равна мольной доле не связанных в комплексе его молекул. Чем больше величина константы равновесия реакции комплексообразования, т. е. чем прочнее образующийся в растворе ассоциат, тем больше в данной системе отклонения от идеального поведения.

Рассмотрим в общем случае, чем определяются величины γ_A и γ_B. Можно записать

$$\gamma_A = \frac{1}{x^0_{A_1}} \frac{n_{A_1}}{\sum_i n_{A_i} + \sum n_{B_i} + \sum_i \sum_j n_{A_iB_j}} \frac{n_A + n_B}{n_A}. \qquad (54)$$

Введем понятие о среднем числе частиц на комплекс χ_{AB}:

$$\chi_{AB} = \frac{n_A + n_B}{\sum_i n_{A_i} + \sum_i n_{B_i} + \sum_i \sum_j n_{A_iB_j}}.$$

Среднее число частиц на комплекс равно общему числу исходных молекул A и B, деленному на сумму всех комплексов.

Далее, обозначим β_A и β_B доли молекул A и B, существующих в виде мономеров:

$$\beta_A = \frac{n_{A_1}}{n_A} \quad \text{и} \quad \beta_B = \frac{n_{B_1}}{n_B}.$$

Тогда на основании уравнения (54) получаем

$$\gamma_A = \frac{1}{x^0_{A_1}} \beta_A \chi_{AB} \tag{55}$$

и

$$\gamma_B = \frac{1}{x^0_{B_1}} \beta_B \chi_{AB}. \tag{56}$$

Таким образом, величины коэффициентов активности компонентов в ассоциированном растворе определяются параметрами β_A, β_B и χ_{AB} независимо от того, каким путем осуществляется ассоциация. Необходимо одно допущение — взаимодействием между уже образовавшимися комплексами можно пренебречь, считая, что они образуют идеальный раствор.

Рассмотрим некоторые частные случаи. Пусть ассоциирован только компонент A, т. е. в расплаве есть только комплексы A_i ($i = 1, 2, 3 \ldots$). Вместо среднего числа частиц на комплекс χ_{AB} введем понятие о средней степени ассоциации молекул A:

$$\chi_A = \frac{n_A}{\sum_i n_{A_i}}.$$

Эта величина связана с χ_{AB} простым соотношением

$$\chi_{AB} = \frac{n_A + n_B}{\frac{n_A}{\chi_A} + n_B} = \frac{1}{\frac{x_A}{\chi_A} + x_B}.$$

Тогда уравнения (55) и (56) примут вид

$$\gamma_A = \frac{1}{x^0_{A_1}} \beta_A \frac{1}{\frac{x_A}{\chi_A} + x_B};$$

$$\gamma_B = \frac{1}{\frac{x_A}{\chi_A} + x_B}.$$

Поскольку χ_A всегда больше единицы, видно, что $\gamma_B > 1$ при любом составе, т. е. для компонента B и, следовательно, всей системы в целом характерны положительные отклонения от закона Рауля.

Если единственным видом ассоциации является образование группировок вида A_iB_j и можно принять, что $x_A^0 = x_B^0 = 1$, то $\gamma_A = \beta_A \chi_{AB}$ и $\gamma_B = \beta_B \chi_{AB}$.

При сильном взаимодействии между компонентами параметры β_A и β_B могут стремиться к нулю, χ_{AB} не равно нулю. В целом система будет характеризоваться отрицательными отклонениями от идеального поведения.

Наиболее сложной задачей при применении обсуждаемой модели к конкретным системам является определение состава и числа ассоциативных комплексов. Для металлических систем наибольший интерес представляют ассоциаты вида A_iB_j. Результаты структурных исследований указывают на наличие упорядоченности, структурных группировок, но не всегда могут быть достаточно надежно интерпретированы. Кроме того состав ассоциата может зависеть от общего соотношения между компонентами в системе. Так, например, результаты дифракционных исследований жидких сплавов системы Mg — Cd указывают, что при $x_{Cd} < 0{,}50$ образуются ассоциаты состава Mg_3Cd, причем в ассоциаты связывается до 42% всех атомов. В сплавах с содержанием $x_{Cd} > 0{,}50$ образуется соединение $MgCd_3$, а максимальная ассоциация составляет 23%.

Для жидких металлических систем в первом приближении можно считать, что состав ассоциатов соответствует составу соединений в твердой фазе, особенно если эти соединения плавятся инконгруэнтно.

Глава 4

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 15. Интегрирование уравнения Гиббса — Дюгема для трехкомпонентных систем

Как уже отмечалось, на основании результатов экспериментальных исследований представляется возможным, как правило, непосредственно определить парциальные мольные термодинамические характеристики только для одного из компонентов тройной системы. Для вычисления по этим данным интегральных величин и парциальных мольных характеристик двух других компонентов существует ряд мето-

дов, основанных на использовании уравнения (9), которое для трехкомпонентной системы принимает вид

$$x_1 d\overline{\Phi}_1 + x_2 d\overline{\Phi}_2 + x_3 d\overline{\Phi}_3 = 0. \qquad (57)$$

Соответственно связь между парциальными и интегральными характеристиками выражается уравнением

$$\Phi = x_1\overline{\Phi}_1 + x_2\overline{\Phi}_2 + x_3\overline{\Phi}_3. \qquad (58)$$

Наиболее распространенный метод интегрирования уравнения Гиббса — Дюгема для тройных систем предложил Даркен. Допустим, что экспериментально определялись парциальные мольные свойства компонента 2. В этом случае при проведении измерений состав тройной системы следует изменять по разрезам с постоянным отношением компонентов *1* и *3*. Точки, отвечающие постоянству $x_1 : x_3$, лежат на прямой, проведенной внутри треугольника через его вершину, соответствующую чистому компоненту 2 (рис. 22). При пользовании методом Даркена за стандартное состояние принимают чистые компоненты и допускают применимость закона Генри как предельного закона при бесконечном разбавлении для каждого из компонентов.

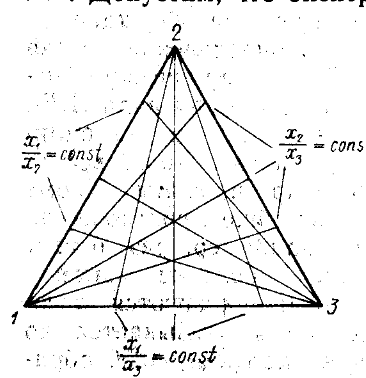


Рис. 22. Лучевые сечения в трехкомпонентной системе

Продифференцируем уравнение (58) по x_2 при постоянном отношении $x_1 : x_3$:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x^2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = x_1 \left(\frac{\partial \overline{\Phi}_1}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} + \overline{\Phi}_1 \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} + x_2 \left(\frac{\partial \overline{\Phi}_2}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} +$$

$$+ \overline{\Phi}_2 + x_3 \left(\frac{\partial \overline{\Phi}_3}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} + \overline{\Phi}_3 \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}}. \qquad (59)$$

Учитывая уравнение (57) и пояснения, сделанные при обсуждении двухкомпонентных систем, можно заключить, что сумма первого, третьего и пятого членов равна нулю и уравнение (59) принимает вид

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = \overline{\Phi}_1 \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} + \overline{\Phi}_2 + \overline{\Phi}_3 \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}}. \qquad (60)$$

Рассмотрим производные, входящие в первый и третий члены правой части уравнения (60). Если учесть, что $x_1 + x_2 + x_3 =$

$= 1$ и обозначить $x_1 : x_3$ через a, то можно получить такие выражения:

$$x_1 = (1 - x_2)\frac{a}{a+1} \quad \text{и} \quad x_3 = (1 - x_2)\frac{1}{a+1}.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = -\frac{a}{a+1} = -\frac{x_1}{1 - x_2};$$

$$\left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = -\frac{1}{a+1} = -\frac{x_3}{1 - x_2}.$$

Подставим эти значения производных в уравнение (60):

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = -\frac{x_1}{1 + x_2}\overline{\Phi}_1 + \overline{\Phi}_2 - \frac{x_3}{1 - x_2}\overline{\Phi}_3$$

или

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = \frac{\overline{\Phi}_2 - \Phi}{1 - x_2}.$$

Отсюда следует

$$\overline{\Phi}_2 = \Phi + (1 - x_2)\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}}. \qquad (61)$$

Рис. 23. Схема, поясняющая интегрирование уравнения (62)

Для удобства интегрирования разделим все члены уравнения (61) на $(1 - x_2)^2$ и представим результат в следующем виде:

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Phi}{1 - x_2}\right)}{\partial x_2}\right]_{\frac{x_1}{x_3}} = \frac{\overline{\Phi}_2}{(1 - x_2)^2}. \qquad (62)$$

Интегрирование уравнения (62) может быть осуществлено двумя путями: от $x_2 = 0$ до x_2 или от $x_2 = 1$ до x_2 (рис. 23).

В первом случае получаем

$$\int_{x_2=0}^{x_2} d\left(\frac{\Phi}{1 - x_2}\right) = \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{\overline{\Phi}_2}{(1 - x_2)^2}\, dx_2.$$

Отсюда

$$\frac{\Phi}{1 - x_2} - \Phi_{x_2=0} = \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{\overline{\Phi}_2}{(1 - x_2)^2}\, dx_2 \quad \text{и}$$

$$\Phi = (1 - x_2)\left[\Phi_{x_2=0} + \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{\overline{\Phi}_2}{(1 - x_2)^2}\, dx_2\right]_{\frac{x_1}{x_3}}. \qquad (63)$$

Для избыточной энергии Гиббса уравнение (63) принимает вид

$$\Delta G^{изб} = (1-x_2)\left[\Delta G^{изб}_{x_2=0} + \int\limits_{x_2=0}^{x_2} \frac{\Delta\bar{G}_2^{изб}}{(1-x_2)^2}\,dx_2\right]_{\frac{x_1}{x_3}}. \qquad (64)$$

Величина $\Delta G^{изб}_{x_2=0}$ представляет собой интегральную избыточную энергию Гиббса граничной двойной системы *1—3* при соотношении компонентов $x_1:x_3$.

Если соответствующая интегральная величина для двойной системы *1—3* не известна, то приходится производить интегрирование уравнения (62) в пределах от $x_2=1$ до x_2 (рис. 23):

$$\int\limits_{x_2=1}^{x_2} d\left(\frac{\Phi}{1-x_2}\right) = \int\limits_{x_2=1}^{x_2}\frac{\bar{\Phi}_2}{(1-x_2)^2}\,dx_2$$

или

$$\frac{\Phi}{1-x_2} - \left(\frac{\Phi}{1-x_2}\right)_{x_2=1} = \int\limits_{x_2=1}^{x_2}\frac{\bar{\Phi}_2}{(1-x_2)^2}\,dx_2. \qquad (65)$$

Интегрирование также ведется по разрезу с постоянным отношением $x_1:x_3$. Уравнение (65) можно записать следующим образом:

$$\Phi - (1-x_2)\lim_{x_2\to1}\left(\frac{\Phi}{1-x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = (1-x_2)\int\limits_{x_2=1}^{x_2}\frac{\bar{\Phi}_2}{(1-x_2)^2}\,dx_2.$$

Предел функции представляет собой неопределенность, которая может быть раскрыта по правилу Лопиталя:

$$\lim_{x_2\to1}\left(\frac{\Phi}{1-x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = -\lim_{x_2\to1}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}}. \qquad (66)$$

На основании уравнения (61) и учитывая, что $1-x_2 = x_1+x_3$, можно получить

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = -\frac{x_1}{x_1+x_3}\bar{\Phi}_1 + \bar{\Phi}_2 - \frac{x_3}{x_1+x_3}\bar{\Phi}_3$$

или

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = -\frac{\bar{\Phi}_1}{1+\frac{x_3}{x_1}} + \bar{\Phi}_2 - \frac{\bar{\Phi}_3}{1+\frac{x_1}{x_3}}.$$

Таким образом, уравнение (66) можно записать в виде

$$-\lim_{x_2\to1}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x_2}\right) = \lim_{x_2\to1}\left(\frac{\bar{\Phi}_1}{1+\frac{x_3}{x_1}}\right) - \lim_{x_2\to1}(\bar{\Phi}_2) + \lim_{x_2\to1}\left(\frac{\bar{\Phi}_3}{1+\frac{x_1}{x_3}}\right).$$

Более удобна следующая форма этого уравнения:

$$\lim_{x_2\to1}\left(\frac{\Phi}{1-x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = \frac{x_1}{x_1+x_3}[\bar{\Phi}_1]_{x_2=1} + \frac{x_3}{x_1+x_3}[\bar{\Phi}_3]_{x_2=1}.$$

С учетом выполненных преобразований уравнению (65) можно придать вид

$$\Phi = (1-x_2)\int\limits_{x_2=1}^{x_2}\frac{\bar{\Phi}_2}{(1-x_2)^2}\,dx_2 + x_1[\bar{\Phi}_1]_{x_2=1} + x_3[\bar{\Phi}_3]_{x_2=1}.$$

Для избыточной энергии Гиббса уравнение записывается так:

$$\Delta G^{изб} = (1-x_2)\int\limits_{x_2=1}^{x_2}\frac{\Delta\bar{G}_2^{изб}}{(1-x_2)^2}\,dx_2 + x_1[\Delta\bar{G}_1^{изб}]_{x_2=1} + x_3[\Delta\bar{G}_3^{изб}]_{x_2=1}. \qquad (67)$$

Члены $[\Delta\bar{G}_1^{изб}]_{x_2=1}$ и $[\Delta\bar{G}_3^{изб}]_{x_2=1}$ относятся к граничным двойным системам *1—2* и *2—3* и могут быть рассчитаны с помощью уравнений типа (26) и (27). Получаем

$$[\Delta\bar{G}_1^{изб}]_{x_2=1} = -\left[\int\limits_{1}^{0}\frac{\Delta\bar{G}_2^{изб}}{(1-x_2)^2}\,dx_2\right]_{x_3=0};$$

$$[\Delta\bar{G}_3^{изб}]_{x_2=1} = -\left[\int\limits_{1}^{0}\frac{\Delta\bar{G}_2^{изб}}{(1-x_2)^2}\,dx_2\right]_{x_1=0}.$$

В законченном виде уравнение (67) будет

$$\Delta G^{изб} = (1-x_2)\int\limits_{x_2=1}^{x_2}\frac{\Delta\bar{G}_2^{изб}}{(1-x_2)^2}\,dx_2 + x_1\left[\int\limits_{x_2=0}^{x_2=1}\frac{\Delta\bar{G}_2^{изб}}{(1-x_2)^2}\,dx_2\right]_{x_3=0} + x_3\left[\int\limits_{x_2=0}^{x_2=1}\frac{\Delta\bar{G}_2^{изб}}{(1-x_2)^2}\,dx_2\right]_{x_1=0}. \qquad (68)$$

Уравнения такого же вида, как (63) и (68), могут быть применены также для расчета энтальпии и избыточной энтропии смешения.

Необходимо отметить, что расчет интегральных избыточных термодинамических функций тройной системы с помощью уравнений вида (64) является более предпочтительным, чем с помощью уравнений вида (68), так как точность вычисления подынтегральной функции (в частности, $\Delta\overline{G}_2^{изб}/(1-x_2)^2$, хотя эта функция и является конечной при всех значениях x_2) уменьшается вблизи $x_2 = 1$. Это связано с тем, что в этой области составов отклонения от идеальности и, следовательно, величины $\Delta\overline{G}_2^{изб}$ очень малы. Малы также значения и других избыточных функций. В то же время очень малы и величины $(1-x_2)^2$. Поэтому для достижения удовлетворительной точности при вычислении функции $\Delta\overline{G}_2^{изб}/(1-x_2)^2$ требуется особенно высокая точность эксперимента. Однако наиболее распространенным методом исследования термодинамических свойств жидких тройных металлических систем является метод э. д. с., для которого как раз характерно уменьшение точности эксперимента в области, богатой компонентом, участвующим в потенциалобразующем процессе (в данном случае — компонент *2*).

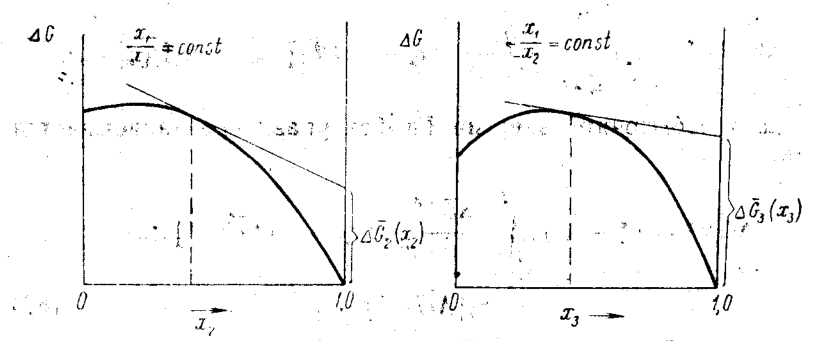


Рис. 24. Определение парциальных мольных свойств компонентов тройной системы

Уравнение (64) нашло широкое применение при термодинамических исследованиях жидких тройных металлических систем. В тех случаях, когда отсутствуют сведения о термодинамических свойствах граничной системы *1—3*, приходится пользоваться уравнением (68).

Величины парциальных мольных свойств компонентов *1* и *3* могут быть определены с помощью уравнений, аналогичных уравнению (61),

$$\Delta\overline{G}_1^{изб} = \Delta G^{изб} + (1-x_1)\left(\frac{\partial \Delta G^{изб}}{\partial x_1}\right)_{\frac{x_2}{x_3}}; \qquad (69)$$

$$\Delta\overline{G}_3^{изб} = \Delta G^{изб} + (1-x_3)\left(\frac{\partial \Delta G^{изб}}{\partial x_3}\right)_{\frac{x_1}{x_2}}. \qquad (70)$$

Обычно при нахождении величин $\Delta\overline{G}_1^{изб}$ и $\Delta\overline{G}_2^{изб}$ с помощью уравнений (69) и (70) применяется графический метод: правые части уравнений могут быть получены как отрезки на ординате, отсекаемые касательными линиями к кривым, выражающим зависимость $\Delta G^{изб}$ (или другой интегральной функции) соответственно от x_1 или x_3 при постоянных отношениях $x_2 : x_3$ или $x_1 : x_2$ (рис. 24).

Графически термодинамические характеристики трехкомпонентных систем выражаются в виде линий, соединяющих при данной температуре составы сплавов, обладающие равным значением той или иной термодинамической функции (изолинии интегральных функций). Для ряда систем это представлено на рис. 25.

§ 16. Расчет термодинамических свойств трехкомпонентных систем по данным о граничных двухкомпонентных системах

Экспериментальное исследование термодинамических свойств жидких тройных металлических систем всегда связано с большими затратами труда. Кроме того не для всех тройных систем можно подобрать достаточно надежный ме-

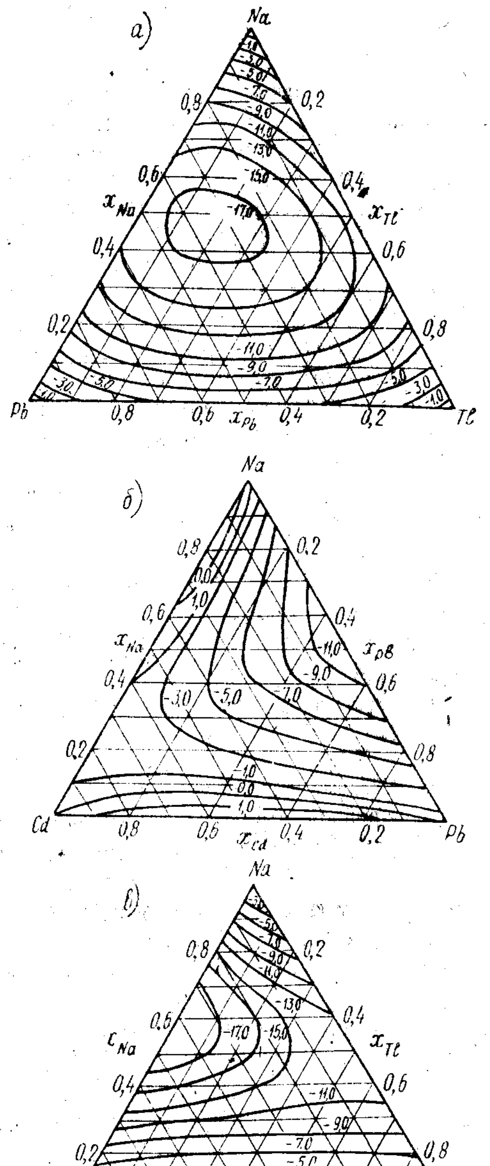


Рис. 25. Линии равных значений интегральных термодинамических характеристик в тройных системах (в кДж/г·ат): система Pb—Na—Tl, линии ΔG (850 K); система Cd—Na—Pb, линии $\Delta G^{изб}$ (698 K); система Sn—Na—Tl, линии ΔH (850 K)

тод исследования. Применение основных экспериментальных методов — э. д. с. и давления пара — для значительного числа систем наталкивается на серьезные экспериментальные трудности. Например, исследование системы Pb — Na — K методом э. д. с. не представляется возможным из-за близости значений электродных потенциалов натрия и калия. Применение метода измерения давления насыщеного пара осложняется сопоставимыми величинами давления паров натрия и калия, т. е. наличием в системе двух относительно летучих компонентов и вероятной неидеальностью паровой фазы. Число подобных систем очень велико.

Представляет большой практический интерес возможность оценки термодинамических характеристик тройной системы на основании данных о граничных двойных системах. К настоящему времени разработан ряд методов, позволяющих в какой-то мере решать эту задачу.

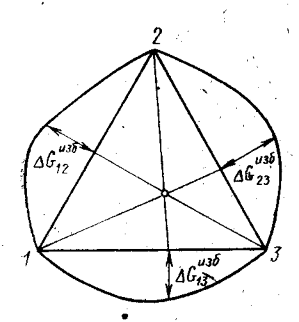


Рис. 26. Схема к расчету $\Delta G^{изб}$ тройной системы по уравнению (72)

Согласно Колеру величина $\Delta G^{изб}$ трехкомпонентной системы может быть представлена в виде

$$\Delta G^{изб} = \psi_{12}x_1x_2 + \psi_{23}x_2x_3 + \psi_{31}x_3x_1. \quad (71)$$

Здесь ψ_{ij} — функция отношения концентраций x_i и x_j. Значение этой функции определяется только отношением атомных долей компонентов в соответствующей бинарной системе, и добавление третьего компонента не влияет на ее величину. В этом заключается основное допущение метода.

Уравнение (71) для двойной системы, например системы 1—2, будет выглядеть так: $\Delta G_{12}^{изб} = \psi_{12}x_1'x_2'$, где x_1' и x_2' — атомные доли компонентов в двойной системе. Атомные доли компонентов в трехкомпонентной системе обозначим x_1, x_2 и x_3.

Тогда можно записать

$$\frac{x_1'}{x_2'} = \frac{x_1'}{1 - x_1'} = \frac{x_1}{x_2} \quad \text{или} \quad x_1' = \frac{x_1}{x_1 + x_2}.$$

Отсюда

$$\psi_{12} = \frac{\Delta G_{12}^{изб}(x_1 + x_2)^2}{x_1x_2}.$$

Аналогичного вида соотношения можно получить для величин ψ_{13} и ψ_{23}. С учетом этого уравнение (71) примет вид

$$\Delta G^{изб} = \left[\Delta G_{12}^{изб}\right]_{\frac{x_1}{x_2}}(x_1 + x_2)^2 + \left[\Delta G_{23}^{изб}\right]_{\frac{x_2}{x_3}}(x_2 + x_3)^2 + \left[\Delta G_{31}^{изб}\right]_{\frac{x_1}{x_3}}(x_1 + x_3)^2. \quad (72)$$

Схема расчета по уравнению (72) поясняется рис. 26. Уравнение (72) может быть применено и при расчете энтальпии смешения трехкомпонентных систем.

Метод Редлиха — Кистера требует аналитического выражения исходных данных. Для исходных граничных двойных систем, например системы *1—2*, зависимость $\Delta G^{изб}$, а точнее Q — функции, от состава должна быть представлена в следующем виде:

$$Q = \frac{\Delta G^{изб}}{2{,}303RT} = x_1x_2[b_{12} + c_{12}(x_1 - x_2) + d_{12}(x_1 - x_2)^2 + \ldots]. \quad (73)$$

Здесь b_{12}, c_{12}, d_{12} — коэффициенты, определяемые из экспериментальных данных. Для бинарных жидких металлических систем уравнение вида (73) хорошо описывает концентрационную зависимость Q-функции независимо от характера отклонений системы от идеального поведения.

В случае тройных систем

$$Q = x_1x_2[b_{12} + c_{12}(x_1 - x_2) + d_{12}(x_1 - x_2)^2 + \ldots] + x_2x_3[b_{23} + c_{23}(x_2 - x_3) + d_{23}(x_2 - x_3)^2 + \ldots] + x_1x_3[b_{13} + c_{13}(x_1 - x_3) + d_{13}(x_1 - x_3)^2 + \ldots] + x_1x_2x_3(c_1 + d_1x_1 + d_2x_2). \quad (74)$$

Коэффициенты b_{ij}, c_{ij}, d_{ij} в уравнении (74) относятся к соответствующим двойным системам; c_1, d_1, d_2 определяются по экспериментальным данным для тройной системы. Опыт показывает, что для жидких металлических систем вполне достаточно учитывать первые три слагаемые в уравнении (74), коэффициенты c_1, d_1, d_2 определять нет необходимости.

Если с помощью уравнения (74) определена зависимость Q-функции от состава, то можно определить коэффициенты активности всех трех компонентов. Для трехкомпонентной системы

$$Q = x_1 \lg \gamma_1 + x_2 \lg \gamma_2 + x_3 \lg \gamma_3. \quad (75)$$

Дифференцирование уравнения (75) ведет к выражению

$$dQ = \lg \gamma_1 dx_1 + \lg \gamma_2 dx_2 + \lg \gamma_3 dx_3 + x_1 d \lg \gamma_1 + \\ + x_2 d \lg \gamma_2 + x_3 d \lg \gamma_3,$$

где сумма трех последних слагаемых в соответствии с уравнением Гиббса — Дюгема (57) равна нулю. Тогда, учитывая, что $dx_1 + dx_2 = -dx_3$, получим

$$dQ = \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_3} dx_1 + \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3} dx_2. \qquad (76)$$

Из выражения (76) следует

$$\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_3} = \left(\frac{\partial Q}{\partial x_1}\right)_{T\, x_2} \text{ и } \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3} = \left(\frac{\partial Q}{\partial x_2}\right)_{T\, x_1}. \qquad (77)$$

Таким образом, при известной зависимости Q-функции от состава коэффициента активности компонентов тройной системы могут быть рассчитаны с помощью уравнений (77) и следующих очевидных соотношений:

$$\lg \gamma_3 = Q - x_1 \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - x_2 \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3};$$

$$\lg \gamma_1 = \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_3} + \lg \gamma_3;$$

$$\lg \gamma_2 = \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3} + \lg \gamma_3.$$

Уравнение (74) без тройных констант было использовано для расчета $\Delta G^{изб}$ ряда сечений систем Na — Bi — Sn, Cd — Bi — Sn и др. Полученные с помощью метода Редлиха — Кистера результаты хорошо согласуются с результатами интегрирования уравнения Гиббса — Дюгема на основании экспериментальных данных.

Весьма простой приближенный метод расчета интегральных термодинамических характеристик тройной системы на основании данных только о двойных системах может быть применен в том случае, если одна из граничных систем (например *1—3*, рис. 27) близка к регулярной или идеальной, а в двух других системах наблюдается интенсивное взаимодействие между компонентами, ведущее к сильным отрицательным отклонениям от идеального поведения. Интегральная мольная термодинамическая характеристика сплава, например ΔG, является функцией состава. Для ее оценки рассмотрим следующую схему: вначале образуются двойные сплавы в системах *1—2* (точка K, $\Delta G_{1\,2}$) и *2—3* (точка M, $\Delta G_{2\,3}$), а затем происходит их смешение с образованием тройного сплава нужного состава. Это можно записать так:

$$\Delta G = y_1 \Delta G_{1\,2} + y_2 \Delta G_{2\,3} + \Delta G', \qquad (78)$$

где

$$y_1 = \frac{\overline{LM}}{\overline{KM}} = \frac{x_1}{x_1 + x_3} = \frac{x_1}{1 - x_2};$$

$$y_2 = \frac{\overline{KL}}{\overline{KM}} = \frac{x_3}{x_1 + x_3} = \frac{x_3}{1 - x_2}.$$

В уравнении (78) величина $\Delta G'$ характеризует изменение энергии Гиббса при образовании сплава состава L из уже готовых сплавов составов K и M. Линия KM — линия постоянного содержания компонента *2* (изоконцентрата компонента *2*). На рис. 27 схематически представлено изменение функции ΔG по линии KM. Если в системе *1—3* отклонения от идеального поведения малы, то можно принять, что величина $\Delta G'$ линейно изменяется по секущей с постоянным отношением $x_1 : x_3$: $\Delta G' = (1 - x_2) \Delta G_{1\,3}$.

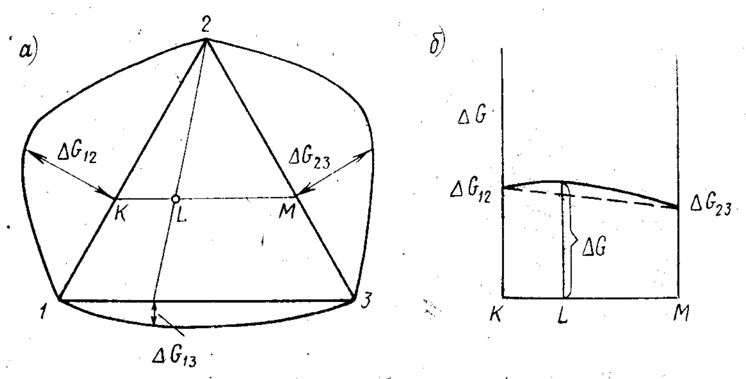


Рис. 27. Схема к расчету $\Delta G^{изб}$ тройной системы по уравнению (79) (*а*) и изменение функции ΔG по линии KM ($x_2 = \text{const}$) (*б*)

Тогда расчетная формула примет вид

$$\Delta G = \left[\frac{x_1}{1 - x_2} \Delta G_{1\,2} + \frac{x_3}{1 - x_2} \Delta G_{2\,3}\right]_{x_2} + \\ + (1 - x_2) \left[\Delta G_{1\,3}\right]_{\frac{x_1}{x_3}}. \qquad (79)$$

Аналогичного вида уравнения могут быть записаны для $\Delta G^{изб}$ или ΔH. Для систем, в которых два компонента из трех мало различаются по химической природе и образуемая ими граничная система, например 1—3, близка к регулярной или идеальной, может быть применен также «метод изопотенциалов». В этом случае тройной раствор можно уподобить бинарному по линиям, характеризующимся постоянством $\overline{\Delta G_2}$ (линии изопотенциала). Линии изопотенциалов компонента 2

можно отождествить с секущими концентрационного треугольника, соединяющими составы бинарных систем 1—2 и 2—3, имеющие одинаковые значения $\Delta\overline{G}_2$. На примере ряда металлических систем было показано, что упрощающее предположение о прямолинейности линий изопотенциалов находится в достаточном согласии с экспериментальными данными (рис. 28). По существу, если учесть возможность интегрирования уравнения Гиббса — Дюгема по лучевым разрезам, факта прямолинейности изопотенциалов уже достаточно для определения интегральных термодинамических характеристик тройной системы по данным о двойных. Однако можно избежать интегрирования, полагая, что абсолютные значения $\Delta\overline{G}_i$ компонентов *1* и *3* по линиям изопотенциалов

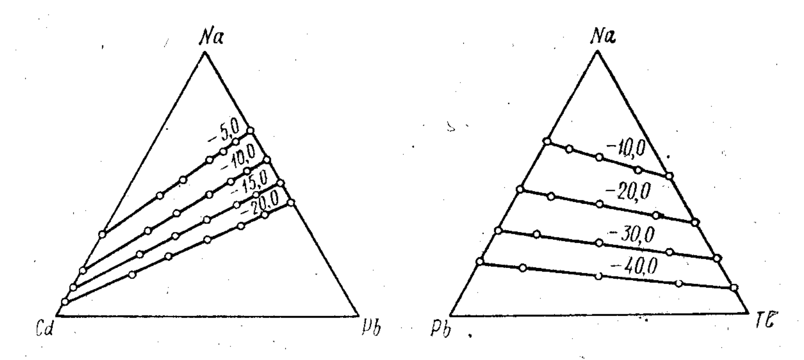


Рис. 28. Экспериментально определенные линии изопотенциалов натрия ($\Delta\overline{G}_{Na}$, в кДж/г·ат) в системах Cd—Na—Pb (698 К) и Pb—Na—Tl (850 К)

компонента *2* имеют ту же зависимость от состава, что и в системе *1—3*. Это не противоречит уравнению Гиббса — Дюгема. Действительно, при $\Delta\overline{G}_2 = \text{const}$ уравнение (57) имеет вид $x_1 d\Delta\overline{G}_1 + x_3 d\Delta\overline{G}_3 = 0$, что соответствует двойной системе *1—3*.

Расчетная формула при использовании «метода изопотенциалов» имеет вид

$$\Delta G = [x_2\Delta\overline{G}_2 + x_1(\Delta\overline{G}_{1\ x_3=0} + \Delta\overline{G}_{1\ x_2=0}) + $$
$$+ x_3(\Delta\overline{G}_{3\ x_1=0} + \Delta\overline{G}_{3\ x_2=0})]_{\Delta\overline{G}_2,\ \frac{x_1}{x_3}}. \quad (80)$$

Дадим некоторые пояснения к уравнению (80). ΔG рассчитывают для состава тройного сплава, лежащего на пересечении линии изопотенциала $\Delta\overline{G}_2$ и лучевого разреза $x_1 : x_3$

(рис. 29). Уравнение (80) полностью соответствует уравнению (58). Здесь

$$\Delta\overline{G}_1 = \Delta\overline{G}_{1\ x_3=0} + \Delta\overline{G}_{1\ x_2=0};$$
$$\Delta\overline{G}_2 = \Delta\overline{G}_{3\ x_1=0} + \Delta\overline{G}_{3\ x_2=0}.$$

Первые слагаемые правой части уравнений представляют собой величины $\Delta\overline{G}_1$ и $\Delta\overline{G}_3$ соответственно в точках *K* и *M* (рис. 29). Вторые слагаемые отвечают изменению величин $\Delta\overline{G}_1$ и $\Delta\overline{G}_3$ на участках *KL* и *LM*.

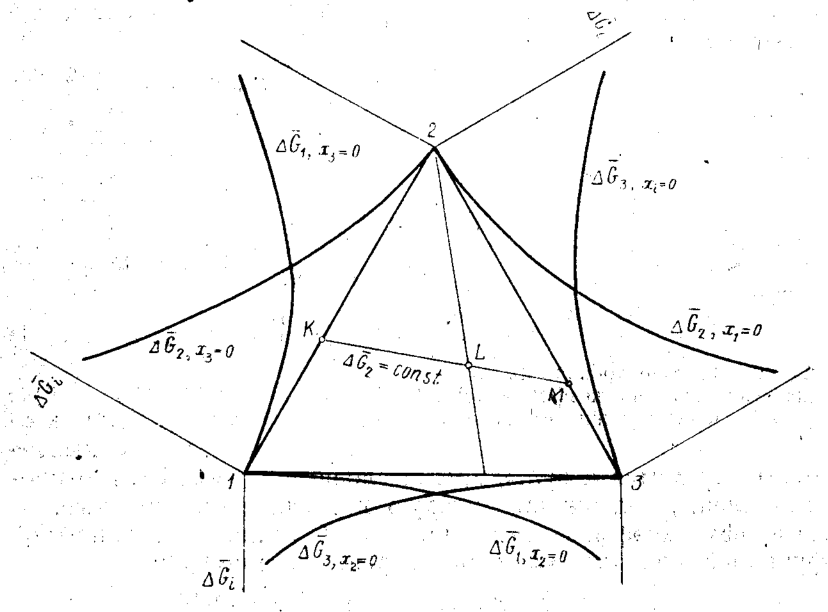


Рис. 29. Схема к расчету ΔG тройной системы по уравнению (80)

§ 17. Параметры взаимодействия в многокомпонентных системах

Во многих реальных металлургических системах в жидкой металлической фазе один из компонентов (например, компонент *1*) содержится в преобладающем количестве, а растворенных веществ (компоненты *2*, *3* и т. д.) несколько. Например, в жидком железе могут быть растворены легирующие элементы (Mn, Ni, Cr и т. д.), неметаллические компоненты (C, S, P и т. д.). Активность и коэффициент активности каждого из растворенных веществ зависят не только от его содержания, но и от концентрации всех других элементов. Так, по данным Чипмена, наличие 2% (вес.) углерода

в жидком железе увеличивает коэффициент активности кремния примерно вдвое. В свою очередь присутствие углерода, кремния в жидком железе увеличивает коэффициент активности серы, облегчает процесс десульфурации стали (рис. 30). Сложно влияют друг на друга примеси, растворенные в жидкой меди, жидком свинце.

Вопрос о взаимном влиянии компонентов в жидких сплавах рассмотрен Вагнером. Примем, что компонент 1 — растворитель. Тогда для других компонентов, например 2, можно записать $\gamma_2 = f(x_2, x_3, x_4 \ldots)$, или $\ln \gamma_2 = f(x_2, x_3, x_4 \ldots)$.

Разложение этой функции в ряд Тейлора приводит к выражению

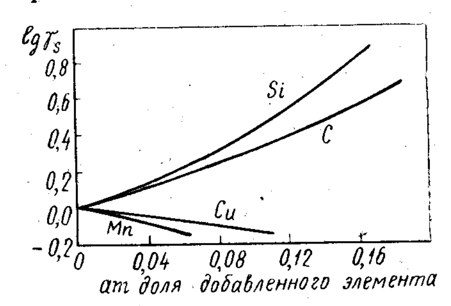


Рис. 30. Влияние добавления различных элементов на коэффициент активности серы в жидком железе

$$\ln \gamma_2(x_2, x_3, x_4, \ldots) = \ln \gamma_2^0 + \left[x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} + x_3 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} + x_4 \frac{\partial \ln \gamma_4}{\partial x_4} + \ldots\right] + \left[\frac{1}{2} x_2^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_2^2} + x_2 x_3 \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_2 \partial x_3} + \ldots\right] + \ldots \quad (81)$$

Все производные берутся для случая, когда концентрации растворенных веществ стремятся к нулю, иными словами, $x_1 \to 1$. Если отбросить члены, содержащие вторую и высшие производные, то логарифм коэффициента активности становится линейной функцией мольных долей растворенных веществ*:

$$\ln \gamma_2(x_2, x_3, x_4, \ldots) = \ln \gamma_2^0 + x_2 \varepsilon_2^{(2)} + x_3 \varepsilon_2^{(3)} + x_4 \varepsilon_2^{(4)} + \ldots \quad (82)$$

Здесь коэффициенты $\varepsilon_2^{(2)}$, $\varepsilon_2^{(3)}$ и т. д. определяются выражениями

$$\varepsilon_2^{(2)} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2}\right)_{x_2 \to 0}, \quad \varepsilon_2^{(3)} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial x_3}\right)_{x_2,\, x_3 \to 0}$$

или в общем случае

$$\varepsilon_i^{(j)} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j}\right)_{x_1 \to 1}.$$

* Для практических приложений в уравнениях (81) и (82) содержание компонентов часто выражают в весовых процентах, а не в мольных долях, так как в разбавленных растворах величины концентраций, выраженные в различных единицах, пропорциональны между собой.

Коэффициенты вида $\varepsilon_i^{(j)}$ носят название коэффициентов взаимного влияния или параметров взаимодействия. Величина $\varepsilon_i^{(j)}$ характеризует влияние растворенного вещества j на коэффициент активности также растворенного вещества i. Параметр взаимодействия $\varepsilon_2^{(2)}$ выражает зависимость коэффициента активности растворенного вещества от его собственной концентрации, параметры $\varepsilon_2^{(3)}$, $\varepsilon_2^{(4)}$ — от концентрации других растворенных веществ.

В общем виде для системы, содержащей m растворенных компонентов, можно записать

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_{j=2}^{m} \varepsilon_i^{(j)} x_j. \quad (83)$$

Аналогичным образом для парциальной мольной избыточной энергии Гиббса i-го компонента получаем

$$\Delta \overline{G}_i^{\text{изб}} = RT \ln \gamma_i^0 + RT \sum_{j=2}^{m} \varepsilon_i^{(j)} x_j.$$

Через параметры взаимодействия может быть выражена и избыточная энергия Гиббса всей рассматриваемой системы:

$$\Delta G^{\text{изб}} = \sum_{i=1}^{m} x_i \Delta \overline{G}_i^{\text{изб}} = RT \sum_{i=2}^{m} x_i \gamma_i^0 + RT \sum_{i=2}^{m} \sum_{j=2}^{m} \varepsilon_i^{(j)} x_i x_j.$$

Существует простая связь между различными параметрами взаимодействия. Напомним, что исходя из определения парциальных мольных величин можно записать

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{n_1, n_3, n_4 \ldots} = \overline{G}_2 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_3}\right)_{n_1, n_2, n_4 \ldots} = \overline{G}_3.$$

Тогда на основании известной теоремы о равенстве между собой смешанных производных второго порядка получаем

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_2}{\partial n_3}\right)_{n_1, n_4 \ldots} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial n_3}\right)_{n_1, n_4 \ldots} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_3 \partial n_2}\right)_{n_1, n_4 \ldots} = \left(\frac{\partial \overline{G}_3}{\partial n_2}\right)_{n_1, n_4 \ldots}.$$

Совершенно аналогично

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3}\right)_{x_2, x_3 \to 0} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial x_2}\right)_{x_2, x_3 \to 0},$$

т. е. $\varepsilon_2^{(3)} = \varepsilon_3^{(2)}$ или в общем случае $\varepsilon_i^{(j)} = \varepsilon_j^{(i)}$.

Уравнению (83) можно придать и несколько иной вид. Как видно из него, при $x_3 = x_4 = \ldots = 0$ и при $x_2 \to 0$ $\ln \gamma_2 \to \ln \gamma_2^0$, т. е. γ_2^0 представляет собой предельное значение коэффициента активности компонента 2 в чистом растворителе. При $x_3 = x_4 = \ldots = 0$

$$\varepsilon_2^{(2)} x_2 = \ln \frac{\gamma_2 (x_2,\ x_3 = 0,\ x_4 = 0 \ldots)}{\gamma_2^0};$$

при $x_2 = x_4 = \ldots = 0$

$$\varepsilon_2^{(3)} x_3 = \ln \frac{\gamma_2 (x_2 = 0,\ x_3,\ x_4 = 0 \ldots)}{\gamma_2^0} \quad \text{и т. д.}$$

Отсюда следует

$$\ln \gamma_2 (x_2,\ x_3,\ x_4 \ldots) = \ln \gamma_2^0 + \ln \frac{\gamma_2 (x_2,\ x_3 = 0,\ x_4 = 0 \ldots)}{\gamma_2^0} +$$

$$+ \ln \frac{\gamma_2 (x_2 = 0,\ x_3,\ x_4 = 0 \ldots)}{\gamma_2^0} + \ln \frac{\gamma_2 (x_3 = 0,\ x_2 = 0,\ x_4, \ldots)}{\gamma_2^0} + \ldots \quad (84)$$

Сумма первых двух членов правой части этого уравнения, естественно, равна $\ln \gamma_2 (x_2,\ x_3 = 0,\ x_4 = 0 \ldots)$.

Для простоты обозначим соотношения

$$\frac{\gamma_2 (x_2 = 0,\ x_3,\ x_4 = 0 \ldots)}{\gamma_2^0} = \gamma_2^{(3)};$$

$$\frac{\gamma_2 (x_2 = 0,\ x_3 = 0,\ x_4 \ldots)}{\gamma_2^0} = \gamma_2^{(4)}.$$

При таких обозначениях

$$\gamma_2 (x_2,\ x_3,\ x_4 \ldots) = \gamma_2 (x_2,\ x_3 = 0,\ x_4 = 0 \ldots) \gamma_2^{(3)} \gamma_2^{(4)}. \quad (85)$$

Первый сомножитель правой части уравнения (85) представляет собой коэффициент активности компонента *2* в бинарной системе *1—2* с мольной долей x_2, а следующие сомножители учитывают влияние других компонентов.

Из уравнения (83) можно получить

$$\ln \frac{\gamma_2 (x_2,\ x_3,\ x_4 = 0 \ldots)}{\gamma_2 (x_2,\ x_3 = 0,\ x_4 = 0 \ldots)} = x_3 \varepsilon_2^{(3)}. \quad (86)$$

Правая часть уравнения (86) пропорциональна x_3, но не зависит от x_2. Следовательно, отношение коэффициентов активности в левой части также не зависит от x_2. Это позволяет использовать для практического определения $\gamma_2^{(3)}$, $\gamma_2^{(4)}$ следующие выражения:

$$\gamma_2^{(3)} = \frac{\gamma_2 (x_2,\ x_3,\ x_4 = 0, \ldots)}{\gamma_2 (x_2,\ x_3 = 0,\ x_4 = 0 \ldots)};$$

$$\gamma_2^{(4)} = \frac{\gamma_2 (x_2,\ x_3 = 0,\ x_4, \ldots)}{\gamma_2 (x_2,\ x_3 = 0,\ x_4 = 0, \ldots)},$$

где значения x_2 в знаменателе и числителе должны быть одинаковы.

Аналогичного вида уравнения могут быть написаны кроме компонента 2 и для других компонентов. Связь между величинами ε_i^j и $\gamma_i^{(j)}$ очевидна из сравнения уравнений (82) и (85).

Уравнения (83), (84), (85) и другие могут быть упрощены, если при определении активностей и коэффициентов активности принять за стандартное состояние не чистое вещество, а его бесконечно разбавленный раствор в металле 1, так что $\gamma_i^0 = 1$ при $i = 2$, 3 и т. д. Такой выбор стандартного состояния особенно подходит для неметаллических элементов, таких как сера, фосфор, которые в условиях металлургических производств обычно не встречаются в чистом конденсированном состоянии, а присутствуют только растворенными в металлических фазах. На рис. 30 за стандартное состояние для серы принят бесконечно разбавленный раствор ее в жидком железе.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Вагнер К. Термодинамика сплавов.— М.: Металлургиздат, 1957.— 177 с.

Евсеев А. М., Воронин Г. Ф. Термодинамика и структура жидких металлических сплавов.— М.: изд. Моск. ун-та, 1966.— 130 с.

Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика.— Новосибирск: Наука, 1966.— 509 с.

Нарышкин И. И. Введение в термодинамику расплавов.— Л.: изд. Ленингр. политехн. ин-та им. М. И. Калинина, 1968.— 95 с.

Суворов А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния.— Л.: Химия, 1970.— 208 с.

Вилсон Д. Р. Структура жидких металлов и сплавов.— М.: Металлургия, 1972.— 247 с.

Мурадов В. Г. Атомно-абсорбционная спектроскопия в термодинамических исследованиях.— Ульяновск: изд. Ульяновск. пед. ин-та, 1975.— 72 с.

Арсентьев П. П., Коледов Л. А. Металлические расплавы и их свойства.— М.: Металлургия, 1976.— 375 с.

Морачевский А. Г. Термодинамические расчеты в трехкомпонентных системах.— В сб.: Термодинамические свойства металлических сплавов и современные методы их исследования.— Киев: Наукова Думка, 1976.— 71 с.

Дутчак Я. И. Рентгенография жидких металлов.— Львов: Вища школа, 1977.— 343 с.

Козин Л. Ф., Нигметова Р. Ш., Дергачева М. Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем.— Алма-Ата: Наука, 1977.— 343 с.

Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики.— М.: Высшая школа, 1978.— 391 с.

Морачевский А. Г., Авалиани А. Ш., Миндин В. Ю. Жидкие катоды.— Тбилиси: Мецниереба, 1978.— 182 с.

Герасимов Я. И., Гейдерих В. А. Термодинамика растворов.— М.: изд. Моск. ун-та, 1980.— 181 с.

Глазов В. М., Айвазов А. А. Энтропия плавления металлов и полупроводников.— М.: Металлургия, 1980.— 170 с.

Морачевский А. Г., Майорова Е. А. Применение модели ассоциированных растворов к жидким металлическим системам.— В сб.: Физико-химические исследования металлургических процессов.— Свердловск: изд. Уральск. политехн. ин-та, 1980, с. 36.

ОГЛАВЛЕНИЕ